



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102520581 A

(43) 申请公布日 2012.06.27

(21) 申请号 201110442517.2

G03F 7/004(2006.01)

(22) 申请日 2009.07.10

G03F 7/038(2006.01)

(30) 优先权数据

2008-181509 2008.07.11 JP

(62) 分案原申请数据

200910140187.4 2009.07.10

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 渡边聪 田中启顺 渡边武

金生刚

(74) 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限

公司 72003

代理人 崔香丹 张永康

(51) Int. Cl.

G03F 7/00(2006.01)

G03F 7/20(2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 45 页

(54) 发明名称

光阻图案形成方法

(57) 摘要

本发明是一种化学增幅型光阻组合物,其至少含有 1 种或 2 种以上的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物,但排除胺及氧化胺的氮原子被包含于芳香环的环状结构的情形。由此,可提供一种化学增幅光阻材料等的光阻材料、及使用此材料的图案形成方法,该光阻材料在用于微加工的微影成像术且特别是使用 KrF 激光、ArF 激光、F₂激光、极短紫外线、电子射线、X 射线等作为曝光光源的微影术中,可赋予高解像性,同时在基板界面也能赋予良好图案形状。

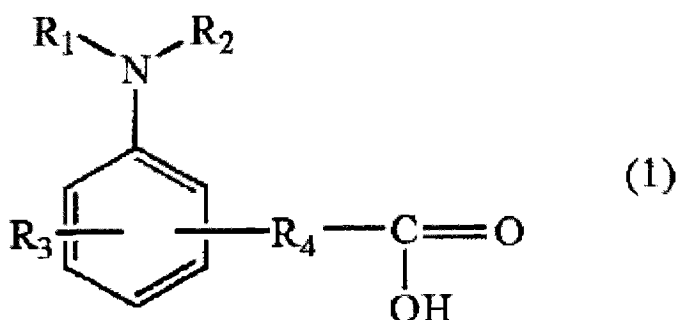
1. 一种光阻图案形成方法,其是在最表面形成有铬化合物膜的空白光掩模上的光阻图案形成方法,其至少包含下述步骤:将化学增幅型光阻组合物涂布于在最表面形成有铬化合物膜的空白光掩模上,通过加热除去涂布膜上残留的过剩的溶剂成分,得到光阻膜的步骤;利用高能量线来进行图案曝光的步骤;以及使用显影液来显影的步骤,

其特征在于,该化学增幅型光阻组合物,含有:

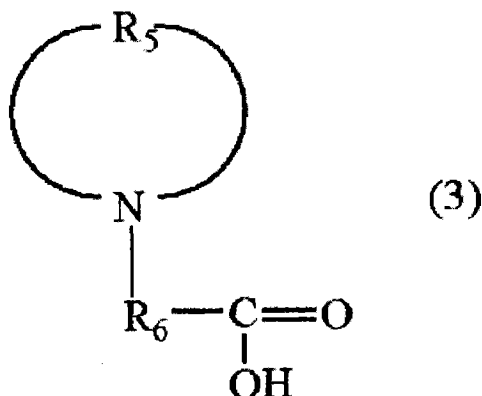
(A1) 基础树脂,其是以酸不稳定基保护而具有酸性官能基的碱不溶性或难溶性的树脂,当该酸不稳定基脱离时会变成碱可溶性;

(B) 酸产生剂;及

(C) 1种或2种以上的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物,但排除胺的氮原子被包含于芳香环的环状结构的情形,并且是以下述一般式(1)或一般式(3)表示的具有羧基的胺化合物,



上式(1)中, R_1 、 R_2 分别是碳数1~20的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~20的芳基、碳数7~20的芳烷基、碳数2~10的羟烷基、碳数2~10的烷氧基烷基、碳数2~10的酰氧基烷基、碳数1~10的烷硫基烷基的任一种;又, R_1 与 R_2 也可键结而形成环状结构; R_3 是氢、碳数1~20的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~20的芳基、碳数7~20的芳烷基、碳数2~10的羟烷基、碳数2~10的烷氧基烷基、碳数2~10的酰氧基烷基、碳数1~10的烷硫基烷基、卤素基的任一种; R_4 则是碳数0~20的直链状、支链状或环状的亚烷基、碳数6~20的亚芳基,



上式(3)中, R_5 是碳数2~20的直链状或支链状的可取代的亚烷基,但亚烷基的碳-碳间也可含有1个或多个羰基、醚基、酯基、硫醚基;又, R_6 是碳数1~20的直链状、支链状或环状的亚烷基、碳数6~20的亚芳基。

2. 一种光阻图案形成方法,其是在最表面形成有铬化合物膜的空白光掩模上的光阻图

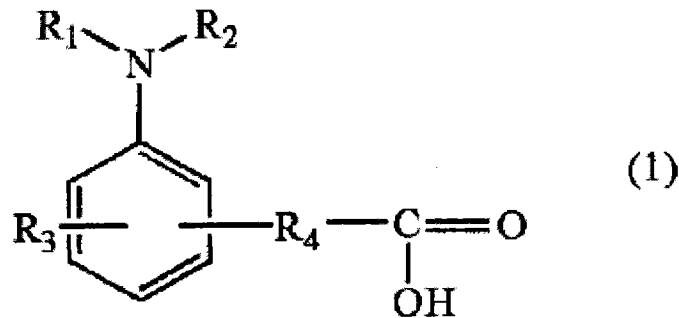
案形成方法,其至少包含下述步骤:将化学增幅型光阻组合物涂布于在最表面形成有铬化合物膜的空白光掩模上,通过加热除去涂布膜上残留的过剩的溶剂成分,得到光阻膜的步骤;利用高能量线来进行图案曝光的步骤;以及使用显影液来显影的步骤,

其特征在于,该化学增幅型光阻组合物,含有:

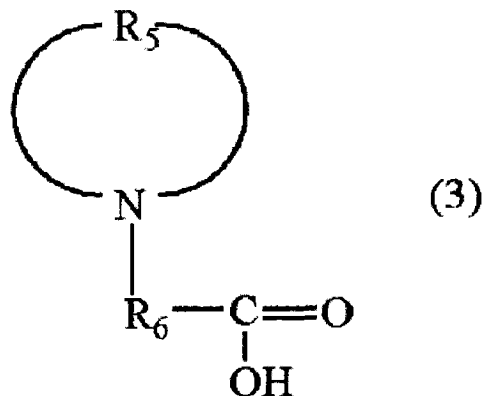
(A2) 碱可溶性且通过酸催化剂而变成碱不溶性的基础树脂、及 / 或碱可溶性且通过酸催化剂而与交联剂反应并变成碱不溶性的基础树脂与交联剂的组合;

(B) 酸产生剂;及

(C) 1 种或 2 种以上的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物,但排除胺的氮原子被包含于芳香环的环状结构的情形,并且是以下述一般式 (1) 或一般式 (3) 表示的具有羧基的胺化合物,

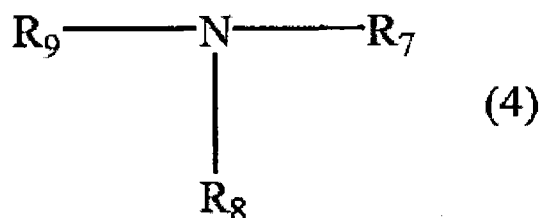


上式 (1) 中, R_1 、 R_2 分别是碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、碳数 6 ~ 20 的芳基、碳数 7 ~ 20 的芳烷基、碳数 2 ~ 10 的羟烷基、碳数 2 ~ 10 的烷氧基烷基、碳数 2 ~ 10 的酰氧基烷基、碳数 1 ~ 10 的烷硫基烷基的任一种;又, R_1 与 R_2 也可键结而形成环状结构; R_3 是氢、碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、碳数 6 ~ 20 的芳基、碳数 7 ~ 20 的芳烷基、碳数 2 ~ 10 的羟烷基、碳数 2 ~ 10 的烷氧基烷基、碳数 2 ~ 10 的酰氧基烷基、碳数 1 ~ 10 的烷硫基烷基、卤素基的任一种; R_4 则是碳数 0 ~ 20 的直链状、支链状或环状的亚烷基、碳数 6 ~ 20 的亚芳基,



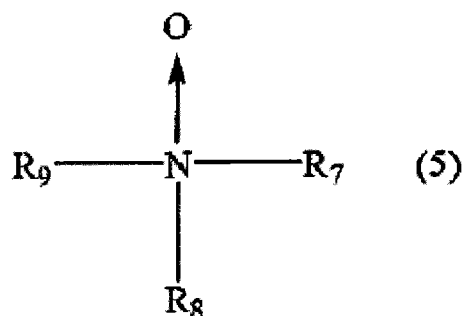
上式 (3) 中, R_5 是碳数 2 ~ 20 的直链状或支链状的可取代的亚烷基,但亚烷基的碳-碳间也可含有 1 个或多个羰基、醚基、酯基、硫醚;又, R_6 是碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的亚烷基、碳数 6 ~ 20 的亚芳基。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的光阻图案形成方法,其中,所述化学增幅型光阻组合物进而含有 1 种或 2 种以上的以下述一般式 (4) 表示的胺化合物,



式中, R_7 、 R_8 、 R_9 分别是氢原子、碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、碳数 6 ~ 20 的芳基、碳数 7 ~ 20 的芳烷基、碳数 2 ~ 10 的羟烷基、碳数 2 ~ 10 的烷氧基烷基、碳数 2 ~ 10 的酰氧基烷基、碳数 1 ~ 10 的烷硫基烷基的任一种;又, R_7 、 R_8 、 R_9 中的 2 个也可键结而形成环状结构或是芳香族环。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的光阻图案形成方法,其中,所述化学增幅型光阻组合物进而含有 1 种或 2 种以上的以下述一般式 (5) 表示的氧化胺化合物,



式中, R_7 、 R_8 、 R_9 分别是氢原子、碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、碳数 6 ~ 20 的芳基、碳数 7 ~ 20 的芳烷基、碳数 2 ~ 10 的羟烷基、碳数 2 ~ 10 的烷氧基烷基、碳数 2 ~ 10 的酰氧基烷基、碳数 1 ~ 10 的烷硫基烷基的任一种;又, R_7 、 R_8 、 R_9 中的 2 个也可键结而形成环状结构或是芳香族环。

光阻图案形成方法

[0001] 本申请是申请日为 2009 年 7 月 10 日、申请号为 200910140187.4、发明名称为“光阻组合物及图案形成方法”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明是关于一种用于半导体、空白光掩模 (photomask blank) 等的微加工的光阻,特别是关于一种通过波长 300nm 以下的紫外线、极紫外线 (EUV)、电子射线曝光来精密地进行微加工的正型或负型的化学增幅型光阻。

背景技术

[0003] 已知随着大规模集成电路 (LSI) 的高集成化和高速化,而谋求图案规则 (pattern rule) 的微细化。随之,曝光方法或光阻材料也有很大的变化,特别在进行 0.2 μm 以下的图案的微影的情况下,曝光光源是使用氟化氪 (KrF) 或氟化氩 (ArF) 准分子激光、或是电子射线等,光阻则是使用对该些高能量线表现良好的灵敏度、赋予高解像度的化学增幅型光阻。

[0004] 然而,作为化学增幅型光阻材料的缺点,而有着下述问题:自曝光至曝光后烘烤 (PEB, Post Exposure Bake) 为止的放置时间若长,则形成正像图案 (positive pattern) 之际,线图案会变成 T 型顶的形状——也即图案上部变粗的问题 [称为 PED (Post Exposure Delay)];或者是,在形成有铝 (Al) 或铬 (Cr) 等金属的基板、或是碱性的基板且特别是氮化硅、氮化钛基板上,会有基板附近的图案变粗的所谓拖尾 (tailing) 现象的问题。T 型顶现象可能是因为光阻膜表面的溶解性降低,而在基板面的拖尾则可能是因为基板附近的溶解性降低。

[0005] 又,在形成负像图案的情况下,基板附近的负型交联反应会变少,而发生在基板界面的图案出现颈缩 (neck) 的所谓底切 (undercut) 现象。

[0006] 在化学增幅型光阻材料中, PED 或是基板面的拖尾问题的原因,可能与空气中或基板表面的碱性化合物有很大的关联。由于曝光所产生的光阻膜表面的酸,会与空气中的碱性化合物反应而失活,自曝光至曝光后烘烤为止的放置时间若长,则因其而失活的酸的量会增加,所以会难以发生酸不稳定基的分解。因此,会变成在表面形成有难溶化层,图案变成 T 型顶的形状。

[0007] 对于此问题,已知通过添加含氮化合物而可抑制空气中的碱性化合物的影响,且对 PED 也有效果 (例如日本专利特开平 5-232706 号公报)。特别是作为添加效果高的含氮化合物,可举出如胺化合物或酰胺化合物,并提案有许多具体的化合物。

[0008] 但是,针对上述般的 T 型顶问题,虽提案有使用较弱的碱基,但在使用为了谋求高解像性而使用的高反应性的酸不稳定基的情况下,对于光阻膜中去保护反应的控制——也即引起催化剂反应的酸的扩散的控制而言,弱碱基并不充分。弱碱基的添加,特别是 PED 中的暗反应在未曝光部分中也会进行,而会引起 PED 中的线尺寸的缩小 (变细)、线表面的膜厚减少。欲解决此问题,则添加强碱基即可。但是,并非碱性程度越高越好,即使添加超强碱基的所谓 DBU (1,8-二吡双环 (diazabicyclo-) [5.4.0]-7-十一烯) 或 DBN (1,5-二吡双环

[4.3.0]-5-壬烯)、或是质子海绵(1,8-双(二甲基氨基)萘)或四甲基氢氧化铵等四级铵氢氧化物,也无法得到充分的效果。

[0009] 另一方面,为了用以达成高解像性的高对比度化,以添加对于已产生的酸的捕捉效果优良的含氮化合物较有效。水中的酸和碱的解离常数虽能以 pKa 说明,但光阻膜中的酸的捕捉能力和含氮化合物的 pKa 则并无直接关系。这是根据富山等人于 J. Hatakeyama, et. al., J. Photopolym. Sci. Technol., 13(4), 519-524(2000). 中所述者。此外,所使用的含氮有机化合物的种类,也已知会对图案的形状有很大的影响。

[0010] 针对基板界面的图案形状,对于拖尾及底切的问题,虽然可通过碱基的添加而改善,但并不充分。进而,虽然增加碱基的添加量则可改善,但会发生灵敏度大幅降低的取舍(trade off)的问题。

[0011] 掩模的遮光膜的加工上,揭示有下述技术:为了解决遮光膜上的光阻图案的拖尾,而在经溅镀成膜的金属化合物上形成高分子底涂,结果可得到无拖尾的图案(日本专利特开 2007-171520 号公报)。然而,基板处理上有着不只步骤数增加、工序变得繁杂,连制造成本也会升高的问题。

[0012] 对此,提案有一种光阻材料,其为了改善空白光掩模的铬基板上的拖尾,而组合了包含在室温(20~25℃)下为固体的碱基、和在室温下为液体的低蒸气压碱基的碱基添加物(日本专利特表 2007-522524 号公报)。在基板处理上,解决拖尾这样的事情,虽然有着制造工序变得繁杂的问题,但如此提案般地能以光阻材料来解决是很重要的。然而,低蒸气压碱基的使用,会有碱基在预烤温度下蒸发并因浓度变化而引起灵敏度变化的情况。因此,维持精确度高的图案尺寸变得较难。

[0013] 又,在所提案的各种碱性化合物之中,在化学增幅型光阻的开发初期阶段,作为具有胺基和羧基的化合物,而提出添加胺基酸或 3-胺基吡嗪-2-羧酸(日本专利特开平 5-289340 号公报)。但是,此等由于被认为在追求高解像性之中无法看出很大的效果,而在之后对于此种具有羧基的胺化合物不再有重要的提案。

发明内容

[0014] 本发明是鉴于上述课题而完成,其目的是提供一种光阻材料,同时提供一种使用此材料的图案形成方法,该光阻材料在用于微加工的微影成像术且特别是使用 KrF 激光、ArF 激光、F₂ 激光、极短紫外线、电子射线、X 射线等作为曝光光源的微影术中,通过添加上述碱性成分,而可赋予高解像性,同时在基板界面也能赋予良好图案形状。该光阻材料是(1)在酸不稳定基脱离时通过酸催化剂而变成碱可溶性的化学增幅正型光阻材料;或是(2)通过酸催化剂而变成碱不溶性、及/或通过酸催化剂而与交联剂反应并变成碱不溶性的化学增幅负型光阻材料。

[0015] 本发明人为了达成上述目的而专心研究,结果发现:通过使用具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物来作为添加于光阻材料的碱性成分,则可形成一种能赋予高解像性、在基板界面也能大幅改善线图案的垂直性、且能赋予由图案形状本身所具有的优良耐蚀刻性的光阻膜,而完成了本发明。

[0016] 也即,本发明是一种化学增幅型光阻组合物,其特征在于:至少含有 1 种或 2 种以上的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物,但排

除胺及氧化胺的氮原子被包含于芳香环的环状结构的情形。

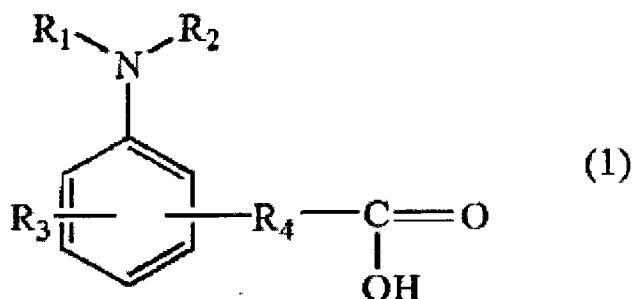
[0017] 具有胺基和羧基的化合物的添加虽然已经提案有胺基酸或 3-胺基吡嗪-2-羧酸的添加（日本专利特开平 5-289340 号公报），但在基于得到较高的解像性的目的而使用的情况下，这些化合物无法得到高解像性。但是，在如本发明般使用具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物来作为碱性成分的情况下，则不仅可实现高解像性、也可实现对于基板表面材料的相关性小而良好的图案形状。

[0018] 此情况下，上述具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物，优选其氮原子具有分别键结于不同碳原子的 3 个单键。

[0019] 然后，作为上述具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物的一个优选实施方式，可举出以下述一般式 (1) 表示的具有羧基的胺化合物。

[0020] 此种胺化合物的添加，对于基板相关性低且是良好形状的光阻图案的形成特别有利。

[0021]

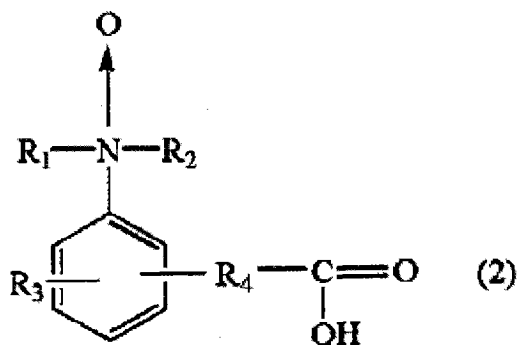


[0022] （式中， R_1 、 R_2 分别是碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、碳数 6 ~ 20 的芳基、碳数 7 ~ 20 的芳烷基、碳数 2 ~ 10 的羟烷基、碳数 2 ~ 10 的烷氧基烷基、碳数 2 ~ 10 的酰氧基烷基、碳数 1 ~ 10 的烷硫基烷基的任一种。又， R_1 与 R_2 也可键结而形成环状结构。 R_3 是氢、碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、碳数 6 ~ 20 的芳基、碳数 7 ~ 20 的芳烷基、碳数 2 ~ 10 的羟烷基、碳数 2 ~ 10 的烷氧基烷基、碳数 2 ~ 10 的酰氧基烷基、碳数 1 ~ 10 的烷硫基烷基、卤素基的任一种。 R_4 则是碳数 0 ~ 20 的直链状、支链状或环状的亚烷基 (alkylene)、碳数 6 ~ 20 的亚芳基)。

[0023] 又，作为上述具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的氧化胺化合物的一个实施方式，可举出以下述一般式 (2) 表示的具有羧基的氧化胺化合物。

[0024] 此种氧化胺化合物的添加，也对于基板相关性低且是良好形状的光阻图案的形成特别有利。

[0025]



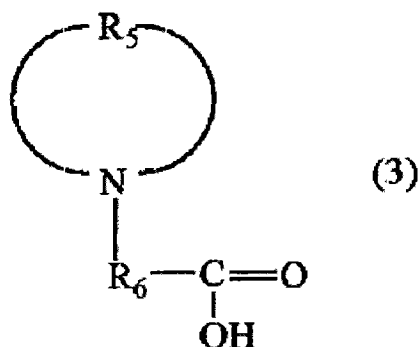
[0026] （式中， R_1 、 R_2 分别是碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、碳数 6 ~ 20 的

芳基、碳数 7 ~ 20 的芳烷基、碳数 2 ~ 10 的羟烷基、碳数 2 ~ 10 的烷氧基烷基、碳数 2 ~ 10 的酰氧基烷基、碳数 1 ~ 10 的烷硫基烷基的任一种。又, R_1 与 R_2 也可键结而形成环状结构。 R_3 是氢、碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、碳数 6 ~ 20 的芳基、碳数 7 ~ 20 的芳烷基、碳数 2 ~ 10 的羟烷基、碳数 2 ~ 10 的烷氧基烷基、碳数 2 ~ 10 的酰氧基烷基、碳数 1 ~ 10 的烷硫基烷基、卤素基的任一种。 R_4 则是碳数 0 ~ 20 的直链状、支链状或环状的亚烷基、碳数 6 ~ 20 的亚芳基)。

[0027] 作为上述具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物的其他实施方式,可举出以下述一般式 (3) 表示的具有羧基的胺化合物。

[0028] 此种胺化合物的添加,也对于基板相关性低且是良好形状的光阻图案的形成特别有利。

[0029]

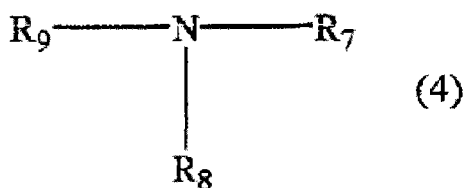


[0030] (式中, R_5 是碳数 2 ~ 20 的直链状或支链状的可取代的亚烷基,但亚烷基的碳-碳间也可含有 1 个或多个羰基、醚基、酯基、硫醚。又, R_6 是碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的亚烷基、碳数 6 ~ 20 的亚芳基)。

[0031] 进而,本发明的光阻组合物,可进而含有 1 种或 2 种以上的以下述一般式 (4) 表示的胺化合物。

[0032] 通过聚合物或酸产生剂等的组合,像这样将碱基组合也是有利的情况。

[0033]

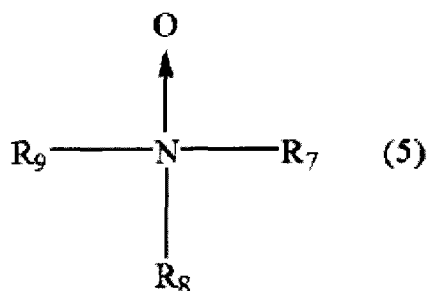


[0034] (式中, R_7 、 R_8 、 R_9 分别是氢原子、碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、碳数 6 ~ 20 的芳基、碳数 7 ~ 20 的芳烷基、碳数 2 ~ 10 的羟烷基、碳数 2 ~ 10 的烷氧基烷基、碳数 2 ~ 10 的酰氧基烷基、碳数 1 ~ 10 的烷硫基烷基的任一种。又, R_7 、 R_8 、 R_9 中的 2 个也可键结而形成环状结构或是芳香族环)。

[0035] 又,也可进而含有 1 种或 2 种以上的以下述一般式 (5) 表示的氧化胺化合物。

[0036] 与此种氧化胺化合物的组合也是有利的情况。

[0037]



[0038] (式中, R_7 、 R_8 、 R_9 分别是氢原子、碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、碳数 6 ~ 20 的芳基、碳数 7 ~ 20 的芳烷基、碳数 2 ~ 10 的羟烷基、碳数 2 ~ 10 的烷氧基烷基、碳数 2 ~ 10 的酰氧基烷基、碳数 1 ~ 10 的烷硫基烷基的任一种。又, R_7 、 R_8 、 R_9 中的 2 个也可键结而形成环状结构或是芳香族环)。

[0039] 又, 本发明提供一种化学增幅型正型光阻组合物, 其含有下述作为主要成分:

[0040] (A1) 基础树脂, 其是以酸不稳定基保护而具有酸性官能基的碱不溶性或难溶性的树脂, 当该酸不稳定基脱离时会变成碱可溶性;

[0041] (B) 酸产生剂;

[0042] (C) 上述具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物, 其是作为碱性成分。

[0043] 作为添加于正型光阻组合物的碱性物质, 上述具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物是极为有效的。

[0044] 进而, 本发明提供一种化学增幅型负型光阻组合物, 其含有下述作为主要成分:

[0045] (A2) 碱可溶性且通过酸催化剂而变成碱不溶性的基础树脂、及 / 或碱可溶性且通过酸催化剂而与交联剂反应并变成碱不溶性的基础树脂与交联剂的组合;

[0046] (B) 酸产生剂;

[0047] (C) 上述具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物, 其是作为碱性成分。

[0048] 作为添加于负型光阻组合物的碱性物质, 上述具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物是极为有效的。

[0049] 本发明提供一种光阻图案的形成方法, 其特征在于至少包含下述步骤:

[0050] 将上述光阻组合物涂布于被加工基板上, 通过加热来除去残留于涂布膜中的过剩的溶剂成分而得到光阻膜的步骤;

[0051] 以高能量线来将图案曝光的步骤; 以及

[0052] 根据需要而进行了曝光后的加热处理后, 使用显影液来显影的步骤。

[0053] 作为在本发明的光阻图案的形成方法中特别有效的实施方式, 可举出一种图案形成方法, 其特征在于至少包含下述步骤:

[0054] 将上述光阻组合物涂布于形成有铬化合物膜的空白光掩模上的步骤;

[0055] 于加热处理后, 利用高能量线并透过光掩模来进行图案曝光、或是利用高能量线光束来进行图案曝光的步骤; 以及

[0056] 根据需要而进行加热处理后, 使用显影液来显影的步骤。

[0057] 在铬化合物膜上, 与铬化合物的界面附近的光阻图案的形状控制极为困难, 但若通过使用本发明的光阻图案形成方法, 则可形成较佳形状的光阻图案。

[0058] 本发明通过将具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物,作为碱性成分来调配于光阻材料中,而可具有高解像性,且在基板界面也能大幅改善线图案的垂直性、显示由图案形状本身所具有的优良的耐蚀刻性。特别是,能提供一种适合作为超大规模集成电路制造用、光掩模制造用的微细图案形成材料而含有具有羧基的胺化合物或氧化胺化合物的化学增幅型光阻组合物,以及使用其的图案形成方法。

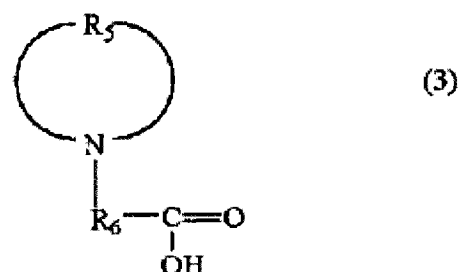
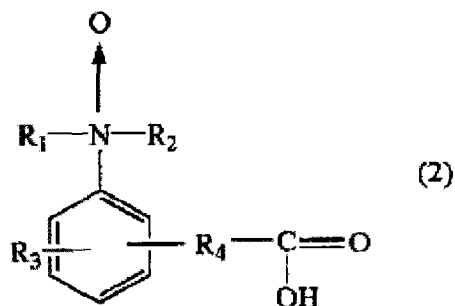
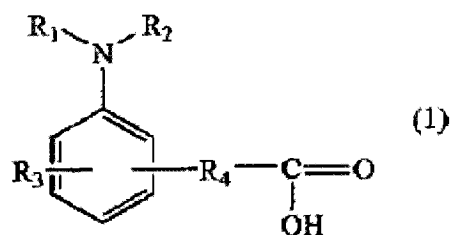
具体实施方式

[0059] 以下详细地说明本发明的实施方式,但本发明并不受其限定。

[0060] 本发明人,针对一种通过对光阻材料的调配而可赋予高解像性与在基板界面的良好图案形状的未知化合物,进行专心研究。结果得到一种化学增幅型光阻材料,其若调配具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物来使用,则可赋予高解像性与在基板界面的良好图案形状。并且发现,作为此种具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物,可举出 3 个不同碳原子经取代的胺(所谓的叔胺)化合物或其氧化化合物、2 个不同碳原子经取代的亚胺(所谓的 2 级胺)化合物或其氧化化合物等,但其中又以下述一般式(1)~(3)表示的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物,较能高产率并能简便地得到且调配效果高,而完成了本发明。特别是在以电子射线曝光后视需要而加热处理后使用显影液来显影的情况下,平常的光阻材料在基板界面中,正型光阻的空间图案会因拖尾而使微细的图案无法解像,负型光阻的线图案则底切会变得显著,即使解像了微细的图案,也会由于起因于显影后的底切的图案倒塌,而成为实质上无意义的结果。若使用本发明的光阻材料,则可防止这些问题,其改善效果非常的高。

[0061] 在此,作为调配于本发明的光阻材料的含氮化合物,如同上述,优选为以下述一般式(1)~(3)表示的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物,但并不限于此,也可在上述具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物之外,再于光阻材料中调配平常使用的不具有羧基的胺化合物及具有其氧化后的氧化胺(胺氧化物)结构的化合物。

[0062]



[0063] (式中, R_1 、 R_2 分别是碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、碳数 6 ~ 20 的芳基、碳数 7 ~ 20 的芳烷基、碳数 2 ~ 10 的羟烷基、碳数 2 ~ 10 的烷氧基烷基、碳数 2 ~ 10 的酰氧基烷基、碳数 1 ~ 10 的烷硫基烷基的任一种。又, R_1 与 R_2 也可键结而形成环状结构。 R_3 是氢、碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、碳数 6 ~ 20 的芳基、碳数 7 ~ 20 的芳烷基、碳数 2 ~ 10 的羟烷基、碳数 2 ~ 10 的烷氧基烷基、碳数 2 ~ 10 的酰氧基烷基、碳数 1 ~ 10 的烷硫基烷基、卤素基的任一种。 R_4 则是碳数 0 ~ 20 的直链状、支链状或环状的亚烷基、碳数 6 ~ 20 的亚芳基。 R_5 是碳数 2 ~ 20 的直链状或支链状的可取代的亚烷基, 但亚烷基的碳 - 碳间也可含有 1 个或多个羰基、醚基、酯基、硫醚。又, R_6 是碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的亚烷基、碳数 6 ~ 20 的亚芳基。)

[0064] 作为上述碳数 6 ~ 20 的芳基, 具体而言可举出苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、稠四苯基 (naphthacenylyl)、芴基; 作为碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基, 具体而言可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、第三丁基、戊基、己基、癸基、环戊基、环己基、十氢萘基 (decahydronaphthalenylyl); 作为碳数 7 ~ 20 的芳烷基, 具体而言可举出苄基、苯乙基、苯丙基、萘甲基、萘乙基、蒽甲基; 作为碳数 2 ~ 10 的羟烷基, 具体而言可举出羟甲基、羟乙基、羟丙基; 作为碳数 2 ~ 10 的烷氧基烷基, 具体而言可举出甲氧基甲基、2-甲氧基乙基、乙氧基甲基、2-乙氧基乙基、丙氧基甲基、2-丙氧基乙基、丁氧基甲基、2-丁氧基乙基、戊氧基甲基、2-戊氧基乙基、环己氧基甲基、2-环己氧基乙基、环戊氧基甲基、2-环戊氧基乙基及其烷基部分的异构物; 作为碳数 2 ~ 10 的酰氧基烷基, 具体而言可举出甲酰氧基甲基、乙酰氧基甲基、丙酰氧基甲基、丁酰氧基甲基、三甲基乙酰氧基 (pivaloyloxy) 甲基、环己烷羰氧基甲基、癸酰氧基甲基; 作为碳数 1 ~ 10 的烷硫基烷基, 具体而言可举出甲硫基甲基、乙硫基甲基、丙硫基甲基、异丙硫基甲基、丁硫基甲基、异丁硫基甲基、第三丁硫基甲基、

第三戊硫基甲基、癸硫基甲基、环己硫基甲基来分别例示,但不仅限于此等。

[0065] 以下具体地例示本发明以一般式 (1) 表示的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物,但并不限于此等。

[0066] 也即,可举出邻二甲胺基苯甲酸、对二甲胺基苯甲酸、间二甲胺基苯甲酸、对二乙胺基苯甲酸、对二丙胺基苯甲酸、对二丁胺基苯甲酸、对二戊胺基苯甲酸、对二己胺基苯甲酸、对二乙醇胺苯甲酸、对二异丙醇胺苯甲酸、对二甲醇胺苯甲酸、2-甲基-4-二乙胺苯甲酸、2-甲氧基-4-二乙胺苯甲酸、3-二甲胺基-2-萘酸(naphthalene acid)、2-二甲胺基-5-溴苯甲酸、2-二甲胺基-5-氯苯甲酸、2-二甲胺基-5-碘苯甲酸、2-二甲胺基-5-羟基苯甲酸、4-二甲胺基苯乙酸、4-二甲胺基苯丙酸、4-二甲胺基苯丁酸、4-二甲胺基苯苹果酸、4-二甲胺基苯丙酮酸、4-二甲胺基苯乳酸、2-(4-二甲胺基苯基)苯甲酸、2-(4-(二丁胺基)-2-羟苯甲酰基)苯甲酸等。

[0067] 本发明以一般式 (2) 表示的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的氧化胺化合物,虽可以是上述具体例示的胺化合物予以氧化者,但并不限于此等。

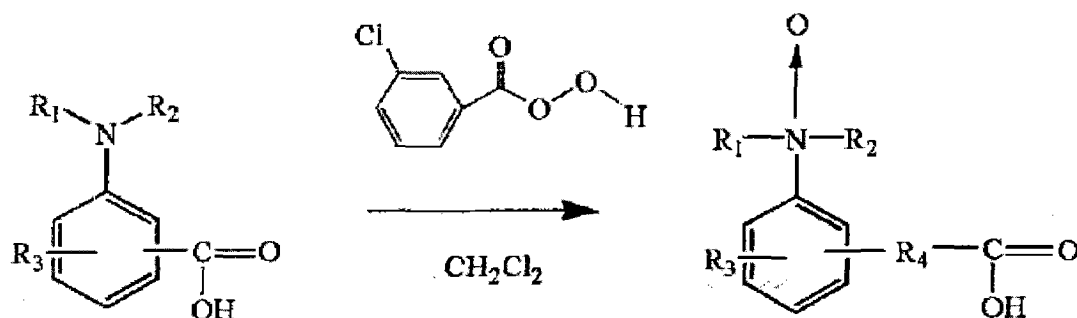
[0068] 以下具体地例示本发明以一般式 (3) 表示的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物,但并不限于此等。

[0069] 也即,可举出:1-哌啶(piperidine)丙酸、1-哌啶丁酸、1-哌啶苹果酸、1-哌啶丙酮酸、1-哌啶乳酸等。

[0070] 以一般式 (2) 表示的氧化胺结构,是已知物质或新化合物,此等具有氧化胺结构的化合物,是对应化合物的结构而选择最适合的方法来制造的。例如,可例示如采用含氮化合物的使用了氧化剂的氧化反应的方法、或是采用含氮化合物的在稀释过氧化氢水溶液中进行氧化反应的方法,但并不限于此。以下详细地说明。

[0071] 通过含氮的醇化合物的酯化反应所进行的制造法,例如是如同下述所示,且也可应用于以一般式 (2) 表示的化合物的合成。

[0072]



[0073] 上述式中,本反应是利用了氧化剂(间氯过氧苯甲酸)的胺的氧化反应,也可采用氧化反应的一般方法而利用其他氧化剂来进行反应。反应后,可以根据需要而通过蒸馏、液体层析、再结晶等一般方法,将反应混合物精制(详细情形参照日本专利特开 2008-102383 号公报)。

[0074] 若依照本发明,预料在此等分子内具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物中,通过氮原子上经取代的官能基的存在,而可实现对于所产生的酸的迅速捕捉,且另一方面于基板侧排列有羧基而可防止所产生的酸朝基板扩散而失活;这些结果,被认为可以使本发明的添加了具有羧基的胺化合物或氧化胺化合物的

光阻,能够达成高解像性以及基板界面的垂直性优良的图案形状。又,通过从本发明的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物的可能结构中,选择适当者,而可根据所使用的光阻聚合物及酸产生剂的组合来将本发明的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物的挥发性、碱性度、酸的捕捉速度、光阻中的扩散速度等调节于适当程度,进而可以提供一种具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺添加剂,其能将图案形状等的光阻材料的性质调整成最佳。

[0075] 像伯胺这样具有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物,并没有对于上述基板的拖尾及底切的改善效果,要能将效果发挥至最大限度,仍以不含有共价键结于碱性中心即氮上氢的叔胺为佳。

[0076] 又,像 2- 喹啉甲酸或烟碱酸这样具有被包含于芳香环之氮原子的胺化合物,虽然不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢,但因为是弱碱基,所以羧基可能无法顺利排列于基板侧。因此,无法防止所产生的酸朝基板扩散而失活。

[0077] 作为在本发明的光阻组合物所使用的有机溶剂,只要是任一种能溶解基础树脂、酸产生剂、其他添加剂等的有机溶剂即可。作为此种有机溶剂,例如可举出:环己酮、甲基正戊酮等酮类;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- 丙醇等醇类;丙二醇单甲基醚、乙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、乙二醇单乙基醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚类;丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、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、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇单第三丁醚乙酸酯等酯类; γ - 丁内酯等内酯类,虽然可以单独使用此等的 1 种或混合使用 2 种以上,但并不限于此等。在本发明中,此等有机溶剂中,优选使用对光阻成分中的酸产生剂的溶解性最优良的二乙二醇二甲醚或 1- 乙氧基-2- 丙醇、丙二醇单甲基醚乙酸酯及其混合溶剂。

[0078] 相对于 100 份的基础树脂,有机溶剂的使用量优选为 200 ~ 5000 份且特别优选为 400 ~ 3600 份。

[0079] 本发明的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物,可如上述般调配于光阻材料而使用,但作为化学增幅型光阻材料,正型或负型均可,而作为化学增幅正型材料,典型而言,除了上述溶剂以外,还含有

[0080] (A1) 基础树脂,其是以酸不稳定基保护而具有酸性官能基的碱不溶性或难溶性的树脂,当该酸不稳定基脱离时会变成碱可溶性;

[0081] (B) 酸产生剂;

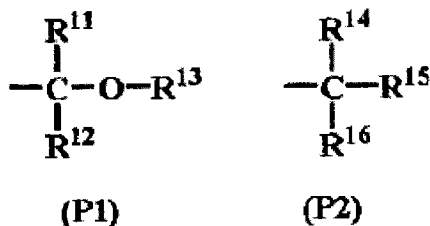
[0082] (C) 具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物(胺的氮原子未被包含于芳香环结构),或是具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物与不含有羧基的碱性化合物的混合物。

[0083] 本发明中作为化学增幅正型光阻用而使用的(A1)成分的基础聚合物(基础树脂)已知有很多种,作为 KrF 准分子激光用的光阻用、或电子射线用的光阻用,有聚羟基苯乙烯(PHS)及 PHS 与苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、其他聚合性烯烃化合物等的共聚物(例如日本专利特开 2005-326833 号公报);作为 ArF 准分子激光用的光阻,有(甲基)丙烯酸酯系、环烯烃与顺丁烯二酸酐的交替共聚系及进而包含乙烯醚类或(甲基)丙烯酸酯的共聚系(例

如日本专利特开 2008-111103 号公报)、聚降冰片烯系、环烯烃开环置换聚合系;作为 F2 激光用,除了上述 KrF、ArF 用的聚合物的氟取代物以外,尚有使用了氟化二烯的死循环聚合系聚合物等;作为 2 层光阻用,有上述聚合物之硅取代物及聚倍半硅氧烷聚合物等。但任何一种均可使用且并不限于此等聚合系聚合物。基础聚合物可单独使用或是混合使用 2 种以上。在正型光阻的情况下,一般是通过以酸不稳定基来取代酚或羧基或氟化烷基醇的羟基,以降低未曝光部分的溶解速度。

[0084] 基础聚合物的酸不稳定基,可选定多种,但特别优选下述式 (P1)、(P2) 表示的碳数 2 ~ 30 的缩醛基、碳数 4 ~ 30 的 3 级烷基等。

[0085]



[0086] 在上述式 (P1)、(P2) 中, R^{11} 、 R^{12} 是氢原子或碳数 1 ~ 20、且特别是 1 ~ 12 的直链状、支链状或环状的烷基,也可包含氧、硫、氮、氟等异种原子; R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 是碳数 1 ~ 20 且特别是 1 ~ 12 的直链状、支链状或环状的烷基、芳基或芳烷基,也可包含氧、硫、氮、氟等异种原子。又, R^{11} 与 R^{12} 、 R^{11} 与 R^{13} 、 R^{12} 与 R^{13} 、 R^{14} 与 R^{15} 、 R^{14} 与 R^{16} 、 R^{15} 与 R^{16} ,此等也可分别键结而与所键结的碳原子或氧原子一起形成碳数 3 ~ 20 且特别是 3 ~ 12 的环。

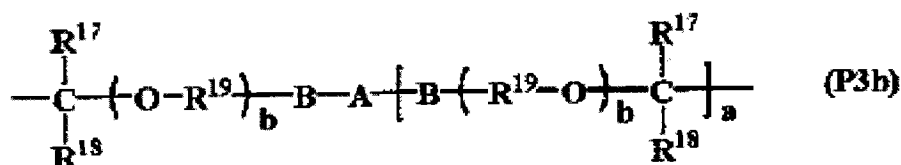
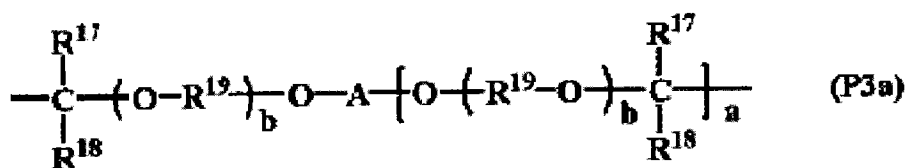
[0087] 作为以式 (P1) 表示的缩醛基,具体而言虽可例示:甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基、异丙氧基甲基、第三丁氧基甲基、1-甲氧基乙基、1-甲氧基丙基、1-甲氧基丁基、1-乙氧基乙基、1-乙氧基丙基、1-乙氧基丁基、1-丙氧基乙基、1-丙氧基丙基、1-丙氧基丁基、1-环戊氧基乙基、1-环己氧基乙基、2-甲氧基异丙基、2-乙氧基异丙基、1-苯氧基乙基、1-苄氧基乙基、1-苯氧基丙基、1-苄氧基丙基、1-金刚烷氧基乙基、1-金刚烷氧基丙基、2-四氢呋喃基、2-四氢-2H-哌喃基、1-(2-环己烷羰氧基乙氧基)乙基、1-(2-环己烷羰氧基乙氧基)丙基、1-[2-(1-金刚烷基羰氧基)乙氧基]乙基、1-[2-(1-金刚烷基羰氧基)乙氧基]丙基,但并不限于此等。

[0088] 作为以式 (P2) 表示的 3 级烷基,具体而言虽可例示:第三丁基、第三戊基、1-乙基-1-甲基丙基、1,1-二乙基丙基、1,1,2-三甲基丙基、1-金刚烷基-1-甲基乙基、1-甲基-1-(2-降冰片烷基)乙基、1-甲基-1-(四氢呋喃-2-基)乙基、1-甲基-1-(7-杂氧二环[2.2.1]庚烷-2-基)乙基(1-methyl-1-(7-oxanorbomane-2-yl)ethyl)、1-甲基环戊基、1-乙基环戊基、1-丙基环戊基、1-环戊基环戊基、1-环己基环戊基、1-(2-四氢呋喃)环戊基、1-(7-杂氧二环[2.2.1]庚烷-2-基)环戊基、1-甲基环己基、1-乙基环己基、1-环戊基环己基、1-环己基环己基、2-甲基-2-降冰片基、2-乙基-2-降冰片基、8-甲基-8-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基、8-乙基-8-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基、3-甲基-3-四环[4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}]十二烷基、3-乙基-3-四环[4.4.0.1^{2,5},1^{7,10}]十二烷基、2-甲基-2-金刚烷基、2-乙基-2-金刚烷基、1-甲基-3-氧代-1-环己基、1-甲基-1-(四氢呋喃-2-基)乙基、5-羟基-2-甲基-2-金刚烷基、5-羟基-2-乙基-2-金刚烷基,但并不限于此等。

[0089] 又,基础树脂的羟基的一部分,也可通过以一般式 (P3a) 或 (P3b) 表示的酸不稳定

基来使分子间或分子内交联。

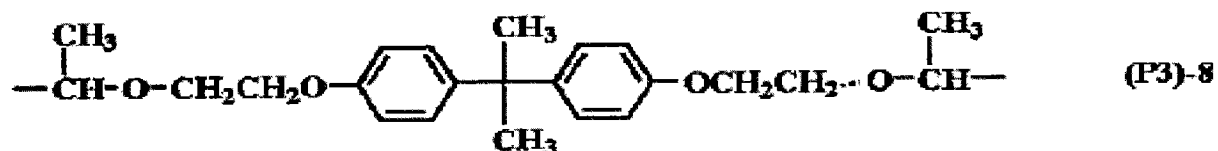
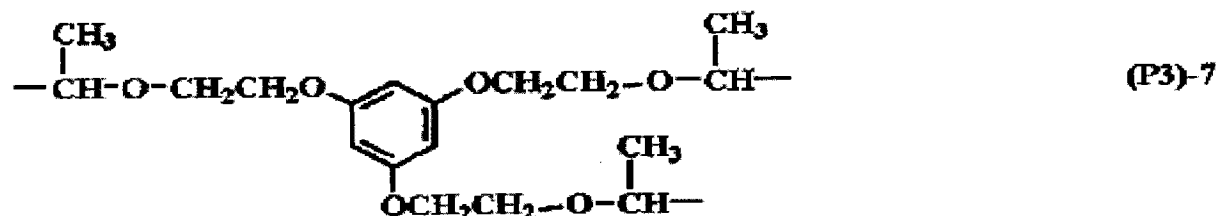
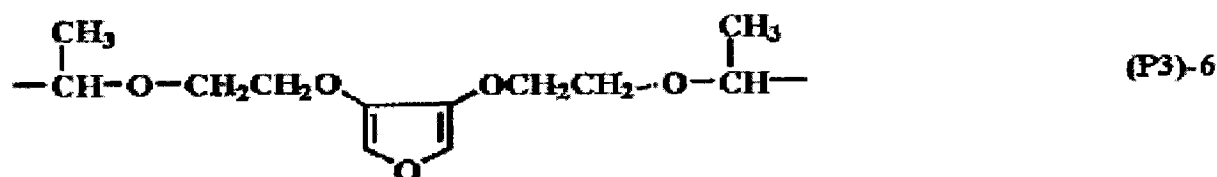
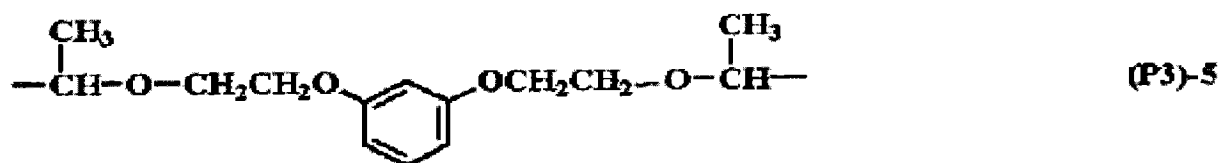
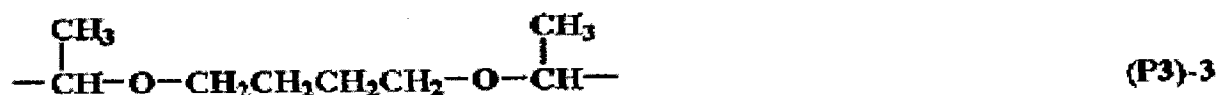
[0090]



[0091] 在上述式中, R^{17} 、 R^{18} 表示氢原子或碳数 1 ~ 8 的直链状、支链状或环状的烷基。 R^{17} 与 R^{18} 也可互相键结而与所键结的碳原子一起形成环, 形成环的情况下, R^{17} 、 R^{18} 表示碳数 1 ~ 8 的直链状或支链状亚烷基。 R^{19} 是碳数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的亚烷基, b 是 0 或 1 ~ 10 的整数。 A 表示 $a+1$ 价的碳数 1 ~ 50 的链状或脂环式饱和烃基、芳香族烃基或杂环基, 此等基团也可间隔有异种原子, 且氢原子的一部分也可通过羟基、羧基、羰基或氟原子来取代。 B 表示 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}\text{O}-\text{O}-$ 或 $-\text{NHCONH}-$ 。 a 是 1 ~ 7 的整数。

[0092] 作为以一般式 (P3a) 或 (P3b) 表示的交联型缩醛, 具体而言可举出下述 (P3)-1 ~ (P3)-8, 但并不限于此等。

[0093]



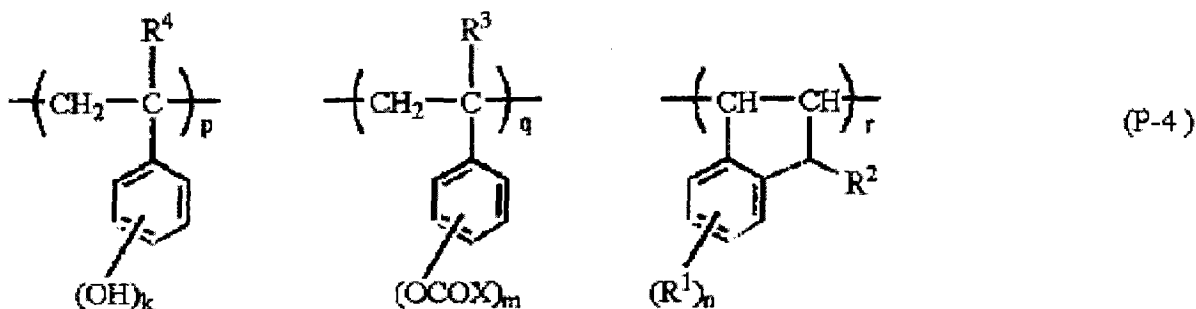
[0094] 基础聚合物的质量平均分子量, 优选通过凝胶渗透层析仪 (GPC) 的测定法来换算成聚苯乙烯时是 2000 ~ 100000, 若小于 2000 则会有成膜性、解像性差的情况, 若大于 100000 则会有解像性差或是图案形成时产生异物的情况。

[0095] 本发明中作为化学增幅负型光阻用而使用的 (A2) 成分的基础聚合物 (基础树脂), 作为 KrF 准分子激光用的光阻用、或电子射线用的光阻用, 而可举出聚羟基苯乙烯 (PHS)、及 PHS 与苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、其他聚合性烯烃化合物等的共聚物; 作为 ArF 准分子激光用的光阻, 可举出 (甲基)丙烯酸酯系、环烯烃与顺丁烯二酸酐的交替共聚系及

进而包含乙烯醚类或（甲基）丙烯酸酯的共聚系、聚降冰片烯系、环烯烃开环置换聚合系；作为 F₂ 激光用，除了上述 KrF、ArF 用的聚合物的氟取代物以外，尚可举出使用了氟化二烯的死循环聚合系聚合物等；作为 2 层光阻用，可举出上述聚合物的硅取代物及聚倍半硅氧烷聚合物等。但并不限于此等聚合系聚合物。基础聚合物可单独使用或是 2 种以上混合使用。在负型光阻的情况下，一般是在利用酚或羧基或氟化烷基醇的羟基来得到碱可溶性，同时在产生酸之际，通过具有例如环氧基或缩醛基等能在聚合物中亲电子性地与其他单元间形成键结的取代基之单元、或是通过交联剂，来使聚合物间交联，由此以降低曝光部分的溶解速度。

[0096] 以下表示能较适合用于 KrF 准分子激光用或是电子射线用的基础聚合物的例子（日本专利特开 2006-201532 号公报）。

[0097]



[0098] 此例子中，通过酚性羟基的酸性而可得到碱可溶性，例如若在 X 使用缩水甘油基 (glycidyl)，则可赋予在酸催化剂下聚合物间的交联反应性。又，赋予交联反应性的单元也可以是具有丙烯酸酯的酯基者共聚合者。又，将碱可溶性基础树脂与交联剂组合使用的情况下，基础聚合物也可以不具有亲电子反应性。

[0099] 作为调配于上述化学增幅负型光阻的交联剂，只要是以通过光酸产生剂所产生的酸来将碱可溶性基础聚合物的分子内及分子间交联者，则任一种均无妨。作为较适合的交联剂，有烷氧基甲基乙炔脲类、烷氧基甲基三聚氰胺类。

[0100] 作为优选的烷氧基甲基三聚氰胺类，可举出六甲氧基甲基三聚氰胺、六乙氧基甲基三聚氰胺。

[0101] 作为本发明的化学增幅型光阻组合物的 (B) 成分，而含有利用高能量线而分解并自中性物质变成酸性物质的酸产生剂 - 即所谓的光酸产生剂。在此，一般将通过不限于光的高能量线而产生酸者称作光酸产生剂，但这是为了与使用于热硬化树脂等的热酸产生剂区别的称呼方式。作为光酸产生剂的成分，只要是利用高能量线的照射而产生酸的化合物，则基本上任一种都可以使用。作为常用的光酸产生剂，而有铈盐、钕盐、磺酰基重氮甲烷、N-磺酰氧基二羧基酰亚胺、O-芳基磺酰肼、O-烷基磺酰肼等光酸产生剂等。以下针对较适合者予以详述，此等可单独使用或将 2 种以上混合使用。

[0102] 铈盐是铈阳离子与磺酸盐或双（取代烷基磺酰基）酰亚胺、三（取代烷基磺酰基）甲基金属化合物 (methide) 的盐，作为铈阳离子可举出：三苯基铈、4-第三丁氧基苯基二苯基铈、双（4-第三丁氧基苯基）苯基铈、三（4-第三丁氧基苯基）铈、3-第三丁氧基苯基二苯基铈、双（3-第三丁氧基苯基）苯基铈、三（3-第三丁氧基苯基）铈、3,4-二-第三丁氧基苯基二苯基铈、双（3,4-二-第三丁氧基苯基）苯基铈、三（3,4-二-第三丁氧基苯

基) 铈、二苯基 (4- 硫苯氧基) 铈、4- 第三丁氧基羰基甲氧基苯基二苯基铈、三 (4- 第三丁氧基羰基甲氧基苯基) 铈、(4- 第三丁氧基苯基) 双 (4- 二甲胺基苯基) 铈、三 (4- 二甲胺基苯基) 铈、4- 甲基苯基二苯基铈、4- 第三丁基苯基二苯基铈、双 (4- 甲基苯基) 苯基铈、双 (4- 第三丁基苯基) 苯基铈、三 (4- 甲基苯基) 铈、三 (4- 第三丁基苯基) 铈、三 (苯基甲基) 铈、2- 萘基二苯基铈、二甲基 (2- 萘基) 铈、4- 羟基苯基二甲基铈、4- 甲氧基苯基二甲基铈、三甲基铈、2- 氧代环己基环己基甲基铈、三萘基铈、三苄基铈、二苯基甲基铈、二甲基苯基铈、2- 氧代丙基硫环戊鎗 (2-oxopropyl thiacyclopentanium)、2- 氧代丁基硫环戊鎗、2- 氧代 -3,3- 二甲基丁基硫环戊鎗、2- 氧代 -2- 苯基乙基硫环戊鎗、4- 正丁氧基萘基 -1- 硫环戊鎗、2- 正丁氧基萘基 -1- 硫环戊鎗等; 作为磺酸盐可举出: 三氟甲烷磺酸盐、五氟乙烷磺酸盐、七氟丙烷磺酸盐、九氟丁烷磺酸盐、十三氟己烷磺酸盐、全氟 (4- 乙基环己烷) 磺酸盐、十七氟辛烷磺酸盐、2,2,2- 三氟乙烷磺酸盐、五氟苯磺酸盐、4- (三氟甲基) 苯磺酸盐、4- 氟苯磺酸盐、均三甲苯 (mesitylene) 磺酸盐、2,4,6- 三异丙基苯磺酸盐、甲苯磺酸盐、苯磺酸盐、4- (对甲苯磺酰氧基) 苯磺酸盐、6- (对甲苯磺酰氧基) 萘 -2- 磺酸盐、4- (对甲苯磺酰氧基) 萘 -1- 磺酸盐、5- (对甲苯磺酰氧基) 萘 -1- 磺酸盐、8- (对甲苯磺酰氧基) 萘 -1- 磺酸盐、萘磺酸盐、樟脑磺酸盐、辛烷磺酸盐、十二烷基苯磺酸盐、丁烷磺酸盐、甲烷磺酸盐、1,1- 二氟 -2- 萘基乙烷磺酸盐、1,1,2,2- 四氟 -2- (降冰片烷 -2- 基) 乙烷磺酸盐、1,1,2,2- 四氟 -2- (四环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 十二 -3- 烯 -8- 基) 乙烷磺酸盐、2- 苯甲酰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- (4- 苯基苯甲酰氧基) 丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- 三甲基乙酰氧基丙烷磺酸盐、2- 环己烷羰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- 呋喃甲酰氧基丙烷磺酸盐、2- 萘甲酰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、2- (4- 第三丁基苯甲酰氧基) -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、2- (1- 金刚烷羰氧基) -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、2- 乙酰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- 羟基丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- 甲苯磺酰氧基丙烷磺酸盐、1,1- 二氟 -2- 甲苯磺酰氧基乙烷磺酸盐、金刚烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1- (3- 羟基甲基金刚烷) 甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1- (六氢 -2- 氧代 -3,5- 亚甲基 (methano) -2H- 环戊 [b] 呋喃 -6- 基氧基羰基) 二氟甲烷磺酸盐、4- 氧代 -1- 金刚烷氧基羰基二氟甲烷磺酸盐等; 作为双 (取代烷基磺酰基) 酰亚胺可举出: 双 (三氟甲基磺酰基) 酰亚胺、双 (五氟乙基磺酰基) 酰亚胺、双 (五氟丙基磺酰基) 酰亚胺、全氟 (1,3- 亚丙基双磺酰基) 酰亚胺等; 作为三 (取代烷基磺酰基) 甲基金属化合物可举出: 三 (三氟甲基磺酰基) 甲基金属化合物, 以及此等组合的铈盐。

[0103] 铈盐是铈阳离子和磺酸盐或双 (取代烷基磺酰基) 酰亚胺、三 (取代烷基磺酰基) 甲基金属化合物的盐, 作为铈阳离子可举出: 二苯基铈、双 (4- 第三丁基苯基) 铈、4- 第三丁氧基苯基苯基铈、4- 甲氧基苯基苯基铈等; 作为磺酸盐可举出: 三氟甲烷磺酸盐、五氟乙烷磺酸盐、七氟丙烷磺酸盐、九氟丁烷磺酸盐、十三氟己烷磺酸盐、全氟 (4- 乙基环己烷) 磺酸盐、十七氟辛烷磺酸盐、2,2,2- 三氟乙烷磺酸盐、五氟苯磺酸盐、4- (三氟甲基) 苯磺酸盐、4- 氟苯磺酸盐、均三甲苯磺酸盐、2,4,6- 三异丙基苯磺酸盐、甲苯磺酸盐、苯磺酸盐、4- (对甲苯磺酰氧基) 苯磺酸盐、6- (对甲苯磺酰氧基) 萘 -2- 磺酸盐、4- (对甲苯磺酰氧基) 萘 -1- 磺酸盐、5- (对甲苯磺酰氧基) 萘 -1- 磺酸盐、8- (对甲苯磺酰氧基) 萘 -1- 磺酸盐、萘磺酸盐、樟脑磺酸盐、辛烷磺酸盐、十二烷基苯磺酸盐、丁烷磺酸盐、甲烷磺酸盐、1,

1-二氟-2-萘基乙烷磺酸盐、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸盐、1,1,2,2-四氟-2-(四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二-3-烯-8-基)乙烷磺酸盐、2-苯甲酰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-(4-苯基苯甲酰氧基)丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙酰氧基丙烷磺酸盐、2-环己烷羰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-呋喃甲酰氧基丙烷磺酸盐、2-萘甲酰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、2-(4-第三丁基苯甲酰氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、2-(1-金刚烷羰氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、2-乙酰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-羟基丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺酰氧基丙烷磺酸盐、1,1-二氟-2-甲苯磺酰氧基乙烷磺酸盐、金刚烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1-(3-羟基甲基金刚烷)甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1-(六氢-2-氧代-3,5-亚甲基-2H-环戊[b]呋喃-6-基氧基羰基)二氟甲烷磺酸盐、4-氧代-1-金刚烷氧基羰基二氟甲烷磺酸盐等；作为双(取代烷基磺酰基)酰亚胺可举出：双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、双(五氟乙基磺酰氧基)酰亚胺、双(五氟丙基磺酰基)酰亚胺、全氟(1,3-亚丙基双磺酰基)酰亚胺等；作为三(取代烷基磺酰基)甲基金属化合物可举出：三(三氟甲基磺酰基)甲基金属化合物，以及此等组合的铯盐。

[0104] 作为磺酰基重氮甲烷，可举出：双(乙基磺酰基)重氮甲烷、双(1-甲基丙基磺酰基)重氮甲烷、双(2-甲基丙基磺酰基)重氮甲烷、双(1,1-二甲基乙基磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、双(全氟异丙基磺酰基)重氮甲烷、双(苯基磺酰基)重氮甲烷、双(4-甲基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(4-乙酰氧基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(4-(甲烷磺酰氧基)苯基磺酰基)重氮甲烷、双(4-(对甲苯磺酰氧基)苯基磺酰基)重氮甲烷、双(4-正己氧基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(2-甲基-4-正己氧基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(2,5-二甲基-4-正己氧基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(3,5-二甲基-4-正己氧基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(2-甲基-5-异丙基-4-正己氧基)苯基磺酰基重氮甲烷、双(2-萘基磺酰基)重氮甲烷、4-甲基苯基磺酰基苯甲酰基重氮甲烷、第三丁基羰基-4-甲基苯基磺酰基重氮甲烷、2-萘基磺酰基苯甲酰基重氮甲烷、4-甲基苯基磺酰基-2-萘甲酰基重氮甲烷、甲基磺酰基苯甲酰基重氮甲烷、第三丁氧基羰基-4-甲基苯基磺酰基重氮甲烷等双磺酰基重氮甲烷与磺酰基羰基重氮甲烷。

[0105] 作为N-磺酰氧基二羧基酰亚胺型光酸产生剂，可举出：琥珀酸酰亚胺、萘二羧基酰亚胺、邻苯二甲酸酰亚胺、环己基二羧基酰亚胺、5-降冰片烯-2,3-二羧基酰亚胺、7-氧代双环[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧基酰亚胺等酰亚胺骨架与三氟甲烷磺酸盐、五氟乙烷磺酸盐、七氟丙烷磺酸盐、九氟丁烷磺酸盐、十三氟己烷磺酸盐、全氟(4-乙基环己烷)磺酸盐、十七氟辛烷磺酸盐、2,2,2-三氟乙烷磺酸盐、五氟苯磺酸盐、4-(三氟甲基)苯磺酸盐、4-氟苯磺酸盐、均三甲苯磺酸盐、2,4,6-三异丙基苯磺酸盐、甲苯磺酸盐、苯磺酸盐、4-(对甲苯磺酰氧基)苯磺酸盐、6-(对甲苯磺酰氧基)萘-2-磺酸盐、4-(对甲苯磺酰氧基)萘-1-磺酸盐、5-(对甲苯磺酰氧基)萘-1-磺酸盐、8-(对甲苯磺酰氧基)萘-1-磺酸盐、萘磺酸盐、樟脑磺酸盐、辛烷磺酸盐、十二烷基苯磺酸盐、丁烷磺酸盐、甲烷磺酸盐、1,1-二氟-2-萘基乙烷磺酸盐、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸盐、1,1,2,2-四氟-2-(四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二-3-烯-8-基)乙烷磺酸盐、2-苯甲酰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-(4-苯基苯甲酰氧基)丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五

氟-2-三甲基乙酰氧基丙烷磺酸盐、2-环己烷羰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-呋喃甲酰氧基丙烷磺酸盐、2-萘甲酰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、2-(4-第三丁基苯甲酰氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、2-(1-金刚烷羰氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、2-乙酰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-羟基丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺酰氧基丙烷磺酸盐、1,1-二氟-2-甲苯磺酰氧基乙烷磺酸盐、金刚烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1-(3-羟基甲基金刚烷)甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1-(六氢-2-氧代-3,5-亚甲基-2H-环戊[b]呋喃-6-基氧基羰基)二氟甲烷磺酸盐、4-氧代-1-金刚烷氧基羰基二氟甲烷磺酸盐等的组合的化合物。

[0106] 作为0-芳基磺酰肼化合物或0-烷基磺酰肼化合物(磺酸肼)型光酸产生剂,可举出:乙二肼衍生物型;间隔着噻吩或环己二烯的共轭系长肼磺酸盐型;以三氟甲基般的吸电子基团来增加化合物的稳定性的磺酸肼型;使用苯基乙腈、取代乙腈衍生物的磺酸肼型;以及双磺酸肼型等。

[0107] 作为乙二肼衍生物型的光酸产生剂,可举出:双-0-(对甲苯磺酰基)- α -二甲基乙二肼、双-0-(对甲苯磺酰基)- α -二苯基乙二肼、双-0-(对甲苯磺酰基)- α -二环己基乙二肼、双-0-(对甲苯磺酰基)-2,3-戊二酮=肼、双-0-(正丁烷磺酰基)- α -二甲基乙二肼、双-0-(正丁烷磺酰基)- α -二苯基乙二肼、双-0-(正丁烷磺酰基)- α -二环己基乙二肼、双-0-(甲烷磺酰基)- α -二甲基乙二肼、双-0-(三氟甲烷磺酰基)- α -二甲基乙二肼、双-0-(2,2,2-三氟乙烷磺酰基)- α -二甲基乙二肼、双-0-(10-樟脑磺酰基)- α -二甲基乙二肼、双-0-(苯磺酰基)- α -二甲基乙二肼、双-0-(4-氟苯磺酰基)- α -二甲基乙二肼、双-0-(4-三氟甲基苯磺酰基)- α -二甲基乙二肼、双-0-(二甲苯磺酰基)- α -二甲基乙二肼、双-0-(三氟甲烷磺酰基)-1,2-环己二酮二肼(Nioxime)、双-0-(2,2,2-三氟乙烷磺酰基)-1,2-环己二酮二肼、双-0-(10-樟脑磺酰基)-1,2-环己二酮二肼、双-0-(苯磺酰基)-1,2-环己二酮二肼、双-0-(4-氟苯磺酰基)-1,2-环己二酮二肼、双-0-(4-(三氟甲基)苯磺酰基)-1,2-环己二酮二肼、双-0-(二甲苯磺酰基)-1,2-环己二酮二肼等,进而可举出于上述骨架上以下述物质取代而成的化合物:2-苯甲酰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-(4-苯基苯甲酰氧基)丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙酰氧基丙烷磺酸盐、2-环己烷羰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-呋喃甲酰氧基丙烷磺酸盐、2-萘甲酰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、2-(4-第三丁基苯甲酰氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、2-(1-金刚烷羰氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、2-乙酰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-羟基丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺酰氧基丙烷磺酸盐、1,1-二氟-2-甲苯磺酰氧基乙烷磺酸盐、金刚烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1-(3-羟基甲基金刚烷)甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1-(六氢-2-氧代-3,5-亚甲基-2H-环戊[b]呋喃-6-基氧基羰基)二氟甲烷磺酸盐、4-氧代-1-金刚烷氧基羰基二氟甲烷磺酸盐等。

[0108] 作为间隔着噻吩或环己二烯的共轭系长磺酸肼型的光酸产生剂,可举出:(5-(对甲苯磺酰基)氧基亚胺基-5H-噻吩-2-亚基)苯基乙腈、(5-(10-樟脑磺酰基)氧基亚胺基-5H-噻吩-2-亚基)苯基乙腈、(5-正辛烷磺酰氧基亚胺基-5H-噻吩-2-亚基)苯基乙腈、(5-(对甲苯磺酰基)氧基亚胺基-5H-噻吩-2-亚基)(2-甲基苯基)乙腈、(5-(10-樟

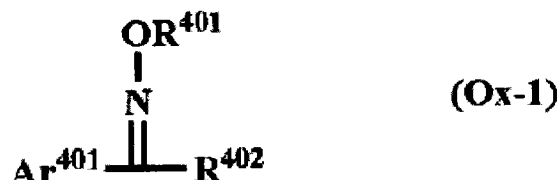
脑磺酰基) 氧基亚胺基 -5H- 噻吩 -2- 亚基) (2- 甲基苯基) 乙腈、(5- 正辛烷磺酰氧基亚胺基 -5H- 噻吩 -2- 亚基) (2- 甲基苯基) 乙腈、(5-(4-(对甲苯磺酰氧基) 苯磺酰基) 氧基亚胺基 -5H- 噻吩 -2- 亚基) 苯基乙腈、(5-(2,5- 双(对甲苯磺酰氧基) 苯磺酰基) 氧基亚胺基 -5H- 噻吩 -2- 亚基) 苯基乙腈等, 进而可举出于上述骨架上以下述物质取代而成的化合物: 2- 苯甲酰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2-(4- 苯基苯甲酰氧基) 丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- 三甲基乙酰氧基丙烷磺酸盐、2- 环己烷羰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- 呋喃甲酰氧基丙烷磺酸盐、2- 萘甲酰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、2-(4- 第三丁基苯甲酰氧基) -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、2-(1- 金刚烷羰氧基) -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、2- 乙酰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- 羟基丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- 甲苯磺酰氧基丙烷磺酸盐、1,1- 二氟 -2- 甲苯磺酰氧基乙烷磺酸盐、金刚烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1-(3- 羟基甲基金刚烷) 甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1-(六氢 -2- 氧代 -3,5- 亚甲基 -2H- 环戊 [b] 呋喃 -6- 基氧基羰基) 二氟甲烷磺酸盐、4- 氧代 -1- 金刚烷氧基羰基二氟甲烷磺酸盐等。

[0109] 作为以三氟甲基般的吸电子基团来增加化合物的稳定性的磺酰肼型酸产生剂, 可举出: 2,2,2- 三氟 -1- 苯基乙酮 = 0-(甲基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1- 苯基乙酮 = 0-(10- 樟脑磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1- 苯基乙酮 = 0-(4- 甲氧基苯磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1- 苯基乙酮 = 0-(1- 萘基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1- 苯基乙酮 = 0-(2- 萘基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1- 苯基乙酮 = 0-(2,4,6- 三甲基苯磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(4- 甲基苯基) 乙酮 = 0-(10- 樟脑磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(4- 甲基苯基) 乙酮 = 0-(甲基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(2- 甲基苯基) 乙酮 = 0-(10- 樟脑磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(2,4- 二甲基苯基) 乙酮 = 0-(1- 萘基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(2,4- 二甲基苯基) 乙酮 = 0-(2- 萘基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(2,4,6- 三甲基苯基) 乙酮 = 0-(10- 樟脑磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(2,4,6- 三甲基苯基) 乙酮 = 0-(1- 萘基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(2,4,6- 三甲基苯基) 乙酮 = 0-(2- 萘基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(4- 甲氧基苯基) 乙酮 = 0-(甲基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(4- 甲基硫苯基) 乙酮 = 0-(甲基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(3,4- 二甲氧基苯基) 乙酮 = 0-(甲基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(4- 甲氧基苯基) 乙酮 = 0-(4- 甲基苯磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(4- 甲氧基苯基) 乙酮 = 0-(4- 甲氧基苯磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(4- 甲氧基苯基) 乙酮 = 0-(4- 十二烷基苯磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(4- 甲氧基苯基) 乙酮 = 0-(辛基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(4- 硫基甲基苯基) 乙酮 = 0-(4- 甲氧基苯磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(4- 硫基甲基苯基) 乙酮 = 0-(4- 十二烷基苯磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(4- 硫基甲基苯基) 乙酮 = 0-(辛烷基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(4- 硫基甲基苯基) 乙酮 = 0-(2- 萘基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(2- 甲基苯基) 乙酮 = 0-(甲基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(4- 甲基苯基) 乙酮 = 0-(苯磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(4- 氯苯基) 乙酮 = 0-(苯磺酰基) 肼、2,2,3,3,4,4,4- 七氟 -1- 苯基丁酮 = 0-(10- 樟脑磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(1- 萘基) 乙酮 = 0-(甲基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(2- 萘基) 乙酮 = 0-(甲基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(4- 苄基苯基) 乙酮 = 0-(甲基磺酰基) 肼、2,2,2- 三氟 -1-(4-(苯基 -1,4- 二氧代 -丁 -1- 基) 苯基) 乙酮

= 0-(甲基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(1-萘基)乙酮= 0-(丙基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(2-萘基)乙酮= 0-(丙基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-苄基苯基)乙酮= 0-(丙基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-甲基磺酰基苯基)乙酮= 0-(丙基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-甲基磺酰氧基苯基)乙酮= 0-(丙基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-甲基羰氧基苯基)乙酮= 0-(丙基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(6H,7H-5,8-二氧化萘-2-基)乙酮= 0-(丙基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基羰基甲氧基苯基)乙酮= 0-(丙基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-(甲氧基羰基)-(4-氨基-1-氧代-戊-1-基)苯基)乙酮= 0-(丙基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(3,5-二甲基-4-乙氧基苯基)乙酮= 0-(丙基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-苄氧基苯基)乙酮= 0-(丙基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(2-硫苯基)乙酮= 0-(丙基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(1-二氧化噻吩-2-基)乙酮= 0-(丙基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-(2,2,2-三氟-1-(三氟甲烷磺酰氧基亚胺基)乙基)苯氧基)丙氧基)苯基)乙酮= 0-(三氟甲烷磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-(2,2,2-三氟-1-(1-丙烷磺酰氧基亚胺基)乙基)苯氧基)丙氧基)苯基)乙酮= 0-(丙基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-(2,2,2-三氟-1-(1-丁烷磺酰氧基亚胺基)乙基)苯氧基)丙氧基)苯基)乙酮= 0-(丁基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-(2,2,2-三氟-1-(4-(4-甲基苯基磺酰氧基)苯基磺酰氧基亚胺基)乙基)苯氧基)丙氧基)苯基)乙酮= 0-(4-(4-甲基苯基磺酰氧基)苯基磺酰基)肟、2,2,2-三氟-1-(4-(3-(4-(2,2,2-三氟-1-(2,5-双(4-甲基苯基磺酰氧基)苯磺酰氧基)苯基磺酰氧基亚胺基)乙基)苯氧基)丙氧基)苯基)乙酮= 0-(2,5-双(4-甲基苯基磺酰氧基)苯磺酰氧基)苯基磺酰基)肟等,进而可举出于上述骨架上以下述物质取代而成的化合物: 2-苯甲酰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-(4-苯基苯甲酰氧基)丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙酰氧基丙烷磺酸盐、2-环己烷羰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-呋喃甲酰氧基丙烷磺酸盐、2-萘甲酰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、2-(4-第三丁基苯甲酰氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、2-(1-金刚烷羰氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、2-乙酰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-羟基丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺酰氧基丙烷磺酸盐、1,1-二氟-2-甲苯磺酰氧基乙烷磺酸盐、金刚烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1-(3-羟基甲基金刚烷)甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1-(六氢-2-氧代-3,5-亚甲基-2H-环戊[b]呋喃-6-基氧基羰基)二氟甲烷磺酸盐、4-氧代-1-金刚烷氧基羰基二氟甲烷磺酸盐等。

[0110] 又,可举出以下述式(Ox-1)表示的磺酸盐。

[0111]



[0112] (式中,R⁴⁰¹表示取代或非取代的碳数1~10的卤烷基磺酰基或卤苯磺酰基。R⁴⁰²表示碳数1~11的卤烷基。Ar⁴⁰¹表示取代或非取代的芳香族基或杂环芳香族基。)

[0113] 具体而言,可举出:2-(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(九氟丁基磺酰氧基亚胺基)

戊基) 芴 (fluorene)、2-(2,2,3,3,4,4- 五氟 -1-(九氟丁基磺酰氧基亚胺基) 丁基) 芴、2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6- 十氟 -1-(九氟丁基磺酰氧基亚胺基) 己基) 芴、2-(2,2,3,3,4,4,5,5- 八氟 -1-(九氟丁基磺酰氧基亚胺基) 戊基)-4- 联苯、2-(2,2,3,3,4,4- 五氟 -1-(九氟丁基磺酰氧基亚胺基) 丁基)-4- 联苯、2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6- 十氟 -1-(九氟丁基磺酰氧基亚胺基) 己基)-4- 联苯等, 进而可举出于上述骨架上以下述物质取代而成的化合物: 2- 苯甲酰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2-(4- 苯基苯甲酰氧基) 丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- 三甲基乙酰氧基丙烷磺酸盐、2- 环己烷羰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- 呋喃甲酰氧基丙烷磺酸盐、2- 萘甲酰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、2-(4- 第三丁基苯甲酰氧基) -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、2-(1- 金刚烷羰氧基) -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、2- 乙酰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- 羟基丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- 甲苯磺酰氧基丙烷磺酸盐、1,1- 二氟 -2- 甲苯磺酰氧基乙烷磺酸盐、金刚烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1-(3- 羟基甲基金刚烷) 甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1-(六氢 -2- 氧代 -3,5- 亚甲基 -2H- 环戊 [b] 呋喃 -6- 基氧基羰基) 二氟甲烷磺酸盐、4- 氧代 -1- 金刚烷氧基羰基二氟甲烷磺酸盐等。

[0114] 作为使用取代乙腈衍生物的磺酸肟型, 可举出: α -(对甲苯磺酰氧基亚胺基) - 苯基乙腈、 α -(对氯苯磺酰氧基亚胺基) - 苯基乙腈、 α -(4- 硝苯磺酰氧基亚胺基) - 苯基乙腈、 α -(4- 硝 -2- 三氟甲基苯磺酰氧基亚胺基) - 苯基乙腈、 α -(苯磺酰氧基亚胺基) -4- 氯苯基乙腈、 α -(苯磺酰氧基亚胺基) -2,4- 二氯苯基乙腈、 α -(苯磺酰氧基亚胺基) -2,6- 二氯苯基乙腈、 α -(苯磺酰氧基亚胺基) -4- 甲氧基苯基乙腈、 α -(2- 氯苯磺酰氧基亚胺基) -4- 甲氧基苯基乙腈、 α -(苯磺酰氧基亚胺基) -2- 噻吩基苯基乙腈、 α -(4- 十二烷基苯磺酰氧基亚胺基) - 苯基乙腈、 α -((4- 甲苯磺酰氧基亚胺基) -4- 甲氧基苯基) 乙腈、 α -((十二烷基苯磺酰氧基亚胺基) -4- 甲氧基苯基) 乙腈、 α -(甲苯磺酰氧基亚胺基) -3- 噻吩基乙腈、 α -(甲基磺酰氧基亚胺基) -1- 环戊烯基乙腈、 α -(乙基磺酰氧基亚胺基) -1- 环戊烯基乙腈、 α -(异丙基磺酰氧基亚胺基) -1- 环戊烯基乙腈、 α -(正丁基磺酰氧基亚胺基) -1- 环戊烯基乙腈、 α -(乙基磺酰氧基亚胺基) -1- 环己烯基乙腈、 α -(异丙基磺酰氧基亚胺基) -1- 环己烯基乙腈、 α -(正丁基磺酰氧基亚胺基) -1- 环己烯基乙腈等, 进而可举出于上述骨架上以下述物质取代而成的化合物: 2- 苯甲酰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2-(4- 苯基苯甲酰氧基) 丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- 三甲基乙酰氧基丙烷磺酸盐、2- 环己烷羰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- 呋喃甲酰氧基丙烷磺酸盐、2- 萘甲酰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、2-(4- 第三丁基苯甲酰氧基) -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、2-(1- 金刚烷羰氧基) -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、2- 乙酰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- 羟基丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3- 五氟 -2- 甲苯磺酰氧基丙烷磺酸盐、1,1- 二氟 -2- 甲苯磺酰氧基乙烷磺酸盐、金刚烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1-(3- 羟基甲基金刚烷) 甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1-(六氢 -2- 氧代 -3,5- 亚甲基 -2H- 环戊 [b] 呋喃 -6- 基氧基羰基) 二氟甲烷磺酸盐、4- 氧代 -1- 金刚烷氧基羰基二氟甲烷磺酸盐等。

[0115] 又, 作为双磺酸肟, 可举出: 双 (α -(对甲苯磺酰氧基) 亚胺基) - 对亚苯基二乙腈、双 (α -(苯磺酰氧基) 亚胺基) - 对亚苯基二乙腈、双 (α -(甲烷磺酰氧基) 亚胺基) - 对

亚苯基二乙腈、双(α-(丁烷磺酰氧基)亚胺基)-对亚苯基二乙腈、双(α-(10-樟脑磺酰氧基)亚胺基)-对亚苯基二乙腈、双(α-(三氟甲烷磺酰氧基)亚胺基)-对亚苯基二乙腈、双(α-(4-甲氧基苯磺酰氧基)亚胺基)-对亚苯基二乙腈、双(α-(对甲苯磺酰氧基)亚胺基)-间亚苯基二乙腈、双(α-(苯磺酰氧基)亚胺基)-间亚苯基二乙腈、双(α-(甲烷磺酰氧基)亚胺基)-间亚苯基二乙腈、双(α-(丁烷磺酰氧基)亚胺基)-间亚苯基二乙腈、双(α-(10-樟脑磺酰氧基)亚胺基)-间亚苯基二乙腈、双(α-(三氟甲烷磺酰氧基)亚胺基)-间亚苯基二乙腈、双(α-(4-甲氧基苯磺酰氧基)亚胺基)-间亚苯基二乙腈等,进而可举出于上述骨架上以下述物质取代而成的化合物:2-苯甲酰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-(4-苯基苯甲酰氧基)丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-三甲基乙酰氧基丙烷磺酸盐、2-环己烷羰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-呋喃甲酰氧基丙烷磺酸盐、2-萘甲酰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、2-(4-第三丁基苯甲酰氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、2-(1-金刚烷羰氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、2-乙酰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-羟基丙烷磺酸盐、1,1,3,3,3-五氟-2-甲苯磺酰氧基丙烷磺酸盐、1,1-二氟-2-甲苯磺酰氧基乙烷磺酸盐、金刚烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1-(3-羟基甲基金刚烷)甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、1-(六氢-2-氧代-3,5-亚甲基-2H-环戊[b]呋喃-6-基氧基羰基)二氟甲烷磺酸盐、4-氧代-1-金刚烷氧基羰基二氟甲烷磺酸盐等。

[0116] 上述之中,作为能得到较佳灵敏度与稳定性者,可举出铊盐、双磺酰基重氮甲烷、N-磺酰氧基酰亚胺、胍-0-磺酸盐。

[0117] 上述之中,作为较佳的具体例,在铊盐可举出:三苯基铊=对甲苯磺酸盐、三苯基铊=樟脑磺酸盐、三苯基铊=五氟苯磺酸盐、三苯基铊=九氟丁烷磺酸盐、三苯基铊=4-(对甲苯磺酰氧基)苯磺酸盐、三苯基铊=2,4,6-三异丙基苯磺酸盐、4-第三丁氧基苯基二苯基铊=对甲苯磺酸盐、4-第三丁氧基苯基二苯基铊=樟脑磺酸盐、4-第三丁氧基苯基二苯基铊=4-(对甲苯磺酰氧基)苯磺酸盐、4-第三丁基苯基二苯基铊=樟脑磺酸盐、4-第三丁氧基苯基二苯基铊=2,4,6-三异丙基苯磺酸盐、三(4-甲基苯基)铊=樟脑磺酸盐、三(4-第三丁基苯基)铊=樟脑磺酸盐、10-苯基吩恶噻盐(phenoxathiinium)=2,4,6-三异丙基苯磺酸盐、三苯基铊=三氟甲烷磺酸盐、三苯基铊=五氟乙烷磺酸盐、三苯基铊=七氟丙烷磺酸盐、三苯基铊=九氟丁烷磺酸盐、三苯基铊=十三氟己烷磺酸盐、三苯基铊=十七氟辛烷磺酸盐、三苯基铊=全氟(4-乙基环己烷)磺酸盐、4-甲基苯基二苯基铊=九氟丁烷磺酸盐、2-氧代-2-苯基乙基硫环铊=九氟丁烷磺酸盐、4-第三丁基苯基二苯基铊=九氟丁烷磺酸盐、4-第三丁基苯基二苯基铊=全氟(4-乙基环己烷)磺酸盐、4-第三丁基苯基二苯基铊=七氟辛烷磺酸盐、三苯基铊=1,1-二氟-2-萘基乙烷磺酸盐、三苯基铊=1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸盐、三苯基铊=2-苯甲酰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、三苯基铊=1,1,3,3,3-五氟-2-(三甲基乙酰氧基)丙烷磺酸盐、三苯基铊=2-(环己烷羰氧基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、三苯基铊=2-(2-萘甲酰氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、三苯基铊=2-(1-金刚烷羰氧基)-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、三苯基铊=2-羟基-1,1,3,3,3-五氟丙烷磺酸盐、三苯基铊=金刚烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、三苯基铊=1-(3-羟基甲基金刚烷)甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、三苯基铊=甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、4-第三丁基苯基二苯基铊=2-苯甲酰氧基-1,1,3,3,

3- 五氟丙烷磺酸盐、4- 第三丁基苯基二苯基砜 = 1,1,3,3,3- 五氟 -2-(三甲基乙酰氧基) 丙烷磺酸盐、4- 第三丁基苯基二苯基砜 = 2-(环己烷羰氧基)-1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、4- 第三丁基苯基二苯基砜 = 2-(2- 萘甲酰氧基)-1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、4- 第三丁基苯基二苯基砜 = 2-(1- 金刚烷羰氧基)-1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、4- 第三丁基苯基二苯基砜 = 2- 羟基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、4- 第三丁基苯基二苯基砜 = 金刚烷甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、4- 第三丁基苯基二苯基砜 = 1-(3- 羟基甲基金刚烷) 甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐、4- 第三丁基苯基二苯基砜 = 甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐等。

[0118] 又, 做为双磺酰重氮甲烷类, 可举出 : 双 (第三丁基磺酰基) 重氮甲烷、双 (环己基磺酰基) 重氮甲烷、双 (2,4- 二甲基苯基磺酰基) 重氮甲烷、双 (4- 正己氧基苯基磺酰基) 重氮甲烷、双 (2- 甲基 -4- 正己氧基苯基磺酰基) 重氮甲烷、双 (2,5- 二甲基 -4- 正己氧基苯基磺酰基) 重氮甲烷、双 (3,5- 二甲基 -4- 正己氧基苯基磺酰基) 重氮甲烷、双 (2- 甲基 -5- 异丙基 -4- 正己氧基) 苯基磺酰基重氮甲烷、双 (4- 正丁基苯基磺酰基) 重氮甲烷。

[0119] 进而, 作为 N- 磺酰氧基酰亚胺类, 可举出 : N- 樟脑磺酰氧基 -5- 降冰片烯 -2,3- 二羧酸酰亚胺、N- 对甲苯磺酰氧基 -5- 降冰片烯 -2,3- 二羧酸酰亚胺、(5-(10- 樟脑磺酰基) 氧基亚胺基 -5H- 噻吩 -2- 亚基) (2- 甲基苯基) 乙腈、(5-(对甲苯磺酰基) 氧基亚胺基 -5H- 噻吩 -2- 亚基) (2- 甲基苯基) 乙腈等。

[0120] 然后, 作为胍 -O- 磺酸盐类, 可举出 : 2- 氧代 -2- 苯基乙基硫环戊酮 = 2- 苯甲酰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、2- 氧代 -2- 苯基乙基硫环戊酮 = 2- 环己烷羰氧基 -1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酸盐、三苯基砜 = 全氟 (1,3- 亚丙基双磺酰基) 酰亚胺、三苯基砜 = 双 (五氟乙基磺酰基) 酰亚胺、2-(2,2,3,3,4,4,5,5- 八氟 -1-(九氟丁基磺酰氧基亚胺基) 戊基) 苄、2-(2,2,3,3,4,4- 五氟 -1-(九氟丁基磺酰氧基亚胺基) 丁基) 苄、2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6- 十氟 -1-(九氟丁基磺酰氧基亚胺基) 己基) 苄、2-(2,2,3,3,4,4,5,5- 八氟 -1-(2-(环己烷羰氧基)-1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酰氧基亚胺基) 戊基) 苄、2-(2,2,3,3,4,4- 五氟 -1-(2-(环己烷羰氧基)-1,1,3,3,3- 五氟丙烷磺酰氧基亚胺基) 丁基) 苄、2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6- 十氟 -1-(九氟丁基磺酰氧基亚胺基) 己基) 苄等。

[0121] 在本发明的化学增幅型光阻材料中的光酸产生剂的添加量, 并无特别限制, 相对于光阻材料中 100 质量份的基础树脂 (也即 (A) 成分) 是 0.4 ~ 20 质量份, 且优选为 0.8 ~ 15 质量份。通过使光酸产生剂的添加量与碱性物质的添加量同时增加, 则可期待灵敏度的确保与线边缘粗糙度 (Line Edge Roughness) 的降低, 但一般在大于 20 质量份的情况下, 灵敏度进一步提升的效果低而会有不经济之虞。又, 在小于 0.4 质量份的情况下, 由于为了满足所要求的灵敏度而不得不降低碱性物质的量, 所以会有所形成的光阻图案的粗糙度很大之虞。而特别在作为放射线照射用或电子射线照射用的光阻膜的情况下, 通过光酸产生剂的添加而使膜中的照射线的能量衰减不成问题, 另一方面则由于较难得到高灵敏度, 所以相较于使用准分子激光的情况下, 光酸产生剂的添加量需高浓度地添加, 优选添加 2.0 ~ 20 质量份左右。

[0122] 作为碱性成分 - 也即调配于本发明的化学增幅型光阻组合物的 (C) 成分, 可以单独或混合使用上述具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物, 但根据上述本发明人等人所推测的机制, 则也可与不具有羧基者等的其他碱性化合物混合使用。

[0123] 作为混合使用的情况下的不具有羧基的碱性化合物,可以是平常即利用于光阻材料且特别是化学增幅光阻材料的习知任一种含氮有机化合物,若例示则可举出:一级、二级、三级的脂肪族胺类、混胺类、芳香族胺类、杂环胺类、具有磺酰基的含氮化合物、具有羟基的含氮化合物、具有羟苯基的含氮化合物、醇性含氮化合物、酰胺类、酰亚胺类、胺基甲酸酯(carbamate)类等。

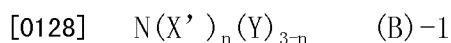
[0124] 具体而言,作为一级脂肪族胺类,可例示:氨、甲胺、乙胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺、异丁胺、第二丁基胺、第三丁基胺、戊胺、第三戊基胺、环戊胺、己胺、环己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十二胺、十六胺、亚甲基二胺、乙二胺、四亚乙基五胺等,作为二级脂肪族胺类,可例示:二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二异丙胺、二正丁胺、二异丁胺、二第二丁基胺、二戊胺、二环戊胺、二己胺、二环己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、二-十二胺(didodecyl amine)、二-十六胺(dicetyl amine)、N,N-二甲基亚甲基二胺、N,N-二甲基亚乙基二胺、N,N-二甲基四亚乙基五胺等,作为三级脂肪族胺类,可例示:三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三异丙胺、三正丁胺、三异丁胺、三第二丁基胺、三戊胺、三环戊胺、三己胺、三环己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、三-十二胺、三-十六胺、N,N,N',N'-四甲基亚甲基二胺、N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺、N,N,N',N'-四甲基四亚乙基五胺等。

[0125] 又,作为混胺类,例如可例示:二甲基乙基胺、甲基乙基丙基胺、苄胺、苄乙胺、苄二甲胺等。作为芳香族胺类及杂环胺类的具体例,可例示:苯胺衍生物(例如苯胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二硝基苯胺、3,5-二硝基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺等)、二苯基(对甲苯基)胺、甲基二苯基胺、三苯基胺、亚苯基二胺、萘基胺、二胺基萘、吡咯衍生物(例如吡咯、2H-吡咯、1-甲基吡咯、2,4-二甲基吡咯、2,5-二甲基吡咯、N-甲基吡咯等)、恶唑衍生物(例如恶唑、异恶唑等)、噁唑衍生物(例如噁唑、异噁唑等)、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、呋喃(furazan)衍生物、二氢吡咯衍生物(例如二氢吡咯、2-甲基-1-二氢吡咯等)、吡咯啉衍生物(例如吡咯啉、N-甲基吡咯啉、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等)、咪唑啉衍生物、咪唑啉衍生物、吡啉衍生物(例如吡啉、甲基吡啉、乙基吡啉、丙基吡啉、丁基吡啉、4-(1-丁基戊基)吡啉、二甲基吡啉、三甲基吡啉、三乙基吡啉、苯基吡啉、3-甲基-2-苯基吡啉、4-第三丁基吡啉、二苯基吡啉、苄基吡啉、甲氧基吡啉、丁氧基吡啉、二甲氧基吡啉、4-吡咯啉基吡啉、2-(1-乙基丙基)吡啉、胺基吡啉、二甲基胺基吡啉等)、哒嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡嗪衍生物、吡啶啉衍生物、吡啶烷衍生物、哌啶衍生物、哌嗪衍生物、吗啉衍生物、吡啶啉衍生物、异吡啶啉衍生物、1H-吡啶啉衍生物、吡啶啉衍生物、喹啉衍生物(例如喹啉、3-氰基喹啉等)、异喹啉衍生物、噌啉衍生物、喹啉衍生物、喹啉衍生物、酞嗪衍生物、嘌呤衍生物、喋啶衍生物、咪唑啉衍生物、菲啶衍生物、吡啶衍生物、吩嗪衍生物、1,10-菲啶衍生物、腺嘌呤衍生物、腺苷衍生物、鸟嘌呤衍生物、鸟苷衍生物、尿嘧啶衍生物、尿苷衍生物等。

[0126] 又,作为具有磺酰基的含氮化合物可例示有 3-吡啶磺酸、对甲苯磺酸吡啶等,作为含羟基的含氮化合物、具有羟基苯基的含氮化合物、醇性含氮化合物,例示有:2-羟基吡啶、胺基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吡啶甲醇水合物、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三异丙醇胺、2,2'-亚胺基二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺

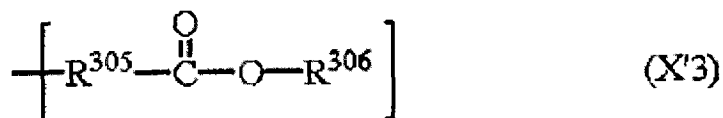
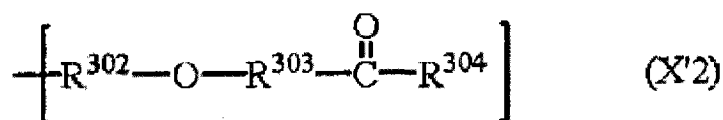
基-1-丙醇、4-氨基-1-丁醇、4-(2-羟基乙基)吗啉、2-(2-羟基乙基)吡啶、1-(2-羟基乙基)哌嗪、1-[2-(2-羟基乙氧基)乙基]哌嗪、哌啶乙醇、1-(2-羟基乙基)吡咯啉、1-(2-羟基乙基)-2-吡咯烷酮、3-哌啶基-1,2-丙二醇、3-吡咯啉基-1,2-丙二醇、8-羟基久洛尼定(julolidine)、3-喹核醇(quinuclidinol)、3-托品醇(tropanol)、1-甲基-2-吡咯啉乙醇、1-氮杂环丙烷乙醇、N-(2-羟基乙基)邻苯二甲酰亚胺、N-(2-羟基乙基)异烟酰胺等。作为酰胺类,例示有:甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、丙酰胺、苯甲酰胺、1-环己基吡咯烷酮等。作为酰亚胺类,可例示有:邻苯二甲酰亚胺、琥珀酰亚胺、马来酰亚胺等。作为胺基甲酸酯类,可例示有:N-第三丁氧基羰基-N,N-二环己基胺、N-第三丁氧基羰基苯并咪唑、恶唑烷酮等。

[0127] 进而,例示有以下述一般式(B)-1表示的含氮有机化合物。



[0129] (上式中, $n = 1, 2$ 或 3 。侧链 X' 可相同也可不同,而可以下述一般式($X'1$)~($X'3$)表示。

[0130]



[0131] 侧链 Y 表示相同或不同的氢原子、或直链状、支链状或环状的碳数 $1 \sim 20$ 的烷基,也可含有醚基或羟基。又, X' 也可互相键结而形成环。在此, R^{300} 、 R^{302} 、 R^{305} 是碳数 $1 \sim 4$ 的直链状或支链状的亚烷基, R^{301} 、 R^{304} 是氢原子或碳数 $1 \sim 20$ 的直链状、支链状或环状的烷基,也可含有 1 或多个羟基、醚基、酯基、内酯环的任一种。 R^{303} 是单键或碳数 $1 \sim 4$ 的直链状或支链状的亚烷基, R^{306} 是碳数 $1 \sim 20$ 的直链状、支链状或环状的烷基,也可含有 1 或多个羟基、醚基、酯基、内酯环。)

[0132] 作为上述一般式(B)-1表示的化合物,具体而言可例示有:三(2-甲氧基甲氧基乙基)胺、三{2-(2-甲氧基乙氧基)乙基}胺、三{2-(2-甲氧基乙氧基甲氧基)乙基}胺、三{2-(1-甲氧基乙氧基)乙基}胺、三{2-(1-乙氧基乙氧基)乙基}胺、三{2-(1-乙氧基丙氧基)乙基}胺、三[2-{2-(2-羟基乙氧基)乙氧基}乙基]胺、4,7,13,16,21,24-六氧-1,10-二氮杂双环[8.8.8]二十六烷、4,7,13,18-四氧-1,10-二氮杂双环[8.5.5]二十烷、1,4,10,13-四氧-7,16-二氮杂双环十八烷、1-氮杂-12-冠醚-4、1-氮杂-15-冠醚-5、1-氮杂-18-冠醚-6、三(2-甲酰氧基乙基)胺、三(2-乙酰氧基乙基)胺、三(2-丙酰氧基乙基)胺、三(2-丁酰氧基乙基)胺、三(2-异丁酰氧基乙基)胺、三(2-戊酰氧基乙基)胺、三(2-三甲基乙酰氧基乙基)胺、N,N-双(2-乙酰氧基乙基)2-(乙酰氧基乙酰氧基)乙基胺、三(2-甲氧基羰氧基乙基)胺、三(2-第三丁氧基羰氧基乙基)胺、三[2-(2-氧代丙氧基)乙基]胺、三[2-(甲氧基羰基甲基)氧基乙基]胺、三[2-(第三丁氧基羰基甲基氧

基)乙基]胺、三[2-(环己氧基羰基甲基氧基)乙基]胺、三(2-甲氧基羰基乙基)胺、三(2-乙氧基羰基乙基)胺、N,N-双(2-羟基乙基)2-(甲氧基羰基)乙基胺、N,N-双(2-乙酰氧基乙基)2-(甲氧基羰基)乙基胺、N,N-双(2-羟基乙基)2-(乙氧基羰基)乙基胺、N,N-双(2-乙酰氧基乙基)2-(乙氧基羰基)乙基胺、N,N-双(2-羟基乙基)2-(2-甲氧基乙氧基羰基)乙基胺、N,N-双(2-乙酰氧基乙基)2-(2-甲氧基乙氧基羰基)乙基胺、N,N-双(2-羟基乙基)2-(2-羟基乙氧基羰基)乙基胺、N,N-双(2-乙酰氧基乙基)2-(2-乙酰氧基乙氧基羰基)乙基胺、N,N-双(2-羟基乙基)2-[(甲氧基羰基)甲氧基羰基]乙基胺、N,N-双(2-乙酰氧基乙基)2-[(甲氧基羰基)甲氧基羰基]乙基胺、N,N-双(2-羟基乙基)2-(2-氧代丙氧基羰基)乙基胺、N,N-双(2-乙酰氧基乙基)2-(2-氧代丙氧基羰基)乙基胺、N,N-双(2-羟基乙基)2-(四氢糠基氧基羰基)乙基胺、N,N-双(2-乙酰氧基乙基)2-(四氢糠基氧基羰基)乙基胺、N,N-双(2-羟基乙基)2-[(2-氧代四氢呋喃-3-基)氧基羰基]乙基胺、N,N-双(2-乙酰氧基乙基)2-[(2-氧代四氢呋喃-3-基)氧基羰基]乙基胺、N,N-双(2-羟基乙基)2-(4-羟基丁氧基羰基)乙基胺、N,N-双(2-甲酰氧基乙基)2-(4-甲酰氧基丁氧基羰基)乙基胺、N,N-双(2-甲酰氧基乙基)2-(2-甲酰氧基乙氧基羰基)乙基胺、N,N-双(2-甲氧基乙基)2-(甲氧基羰基)乙基胺、N-(2-羟基乙基)双[2-(甲氧基羰基)乙基]胺、N-(2-乙酰氧基乙基)双[2-(甲氧基羰基)乙基]胺、N-(2-羟基乙基)双[2-(乙氧基羰基)乙基]胺、N-(2-乙酰氧基乙基)双[2-(乙氧基羰基)乙基]胺、N-(3-羟基-1-丙基)双[2-(甲氧基羰基)乙基]胺、N-(3-乙酰氧基-1-丙基)双[2-(甲氧基羰基)乙基]胺、N-(2-甲氧基乙基)双[2-(甲氧基羰基)乙基]胺、N-丁基双[2-(甲氧基羰基)乙基]胺、N-丁基双[2-(2-甲氧基乙氧基羰基)乙基]胺、N-甲基双(2-乙酰氧基乙基)胺、N-乙基双(2-乙酰氧基乙基)胺、N-甲基双(2-三甲基乙酰氧基乙基)胺、N-乙基双[2-(甲氧基羰氧基)乙基]胺、N-乙基双[2-(第三丁氧基羰氧基)乙基]胺、三(甲氧基羰基甲基)胺、三(乙氧基羰基甲基)胺、N-丁基双(甲氧基羰基甲基)胺、N-己基双(甲氧基羰基甲基)胺、 β -(二乙基胺基)- δ -戊内酯。

[0133] 进而,可例示有以下述一般式(B)-2表示的具有环状结构的含氮有机化合物。

[0134]



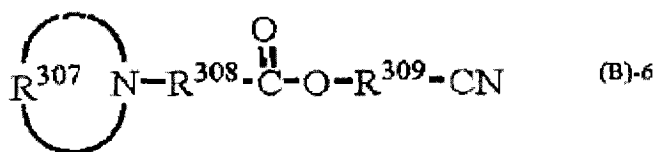
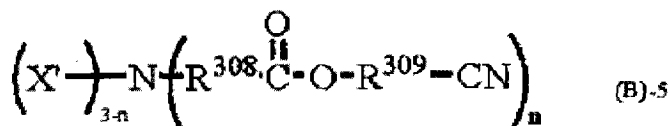
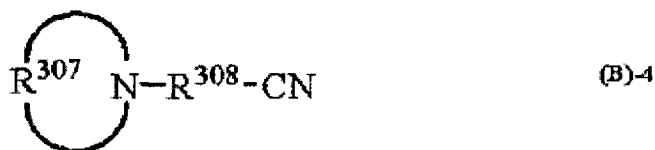
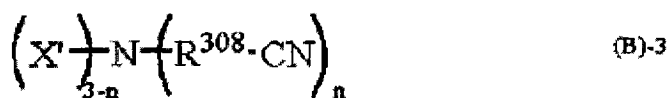
[0135] (上式中, X' 是如同前述, R³⁰⁷ 是碳数 2 ~ 20 的直链状或支链状的亚烷基, 也可含有 1 个或多个羰基、醚基、酯基、硫醚。)

[0136] 作为上述一般式(B)-2, 具体而言, 可例示有: 1-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]吡咯啉、1-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]哌啉、4-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]吗啉、1-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]吡咯啉、1-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]哌啉、4-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]吗啉、乙酸 2-(1-吡咯烷基)乙酯、乙酸 2-哌啉基乙酯、乙酸 2-吗啉基乙酯、甲酸 2-(1-吡咯烷基)乙酯、丙酸 2-哌啉基乙酯、乙酰氧基乙酸 2-吗啉基乙酯、甲氧基乙酸 2-(1-吡咯烷基)乙酯、4-[2-(甲氧基羰氧基)乙基]吗啉、1-[2-(第三丁氧基羰氧基)乙基]哌啉、4-[2-(2-甲氧基乙氧基羰氧基)乙基]吗啉、

3-(1-吡咯烷基)丙酸甲酯、3-哌啶基丙酸甲酯、3-吗啉基丙酸甲酯、3-(硫代吗啉基)丙酸甲酯、2-甲基-3-(1-吡咯烷基)丙酸甲酯、3-吗啉基丙酸乙酯、3-哌啶基丙酸甲氧基羰基甲酯、3-(1-吡咯烷基)丙酸 2-羟基乙酯、3-吗啉基丙酸 2-乙酰氧基乙酯、3-(1-吡咯烷基)丙酸 2-氧代四氢呋喃-3-基酯、3-吗啉基丙酸四氢糠酯、3-哌啶基丙酸缩水甘油酯、3-吗啉基丙酸 2-甲氧基乙酯、3-(1-吡咯烷基)丙酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、3-吗啉基丙酸丁酯、3-哌啶基丙酸环己酯、 α -(1-吡咯烷基)甲基- γ -丁内酯、 β -哌啶基- γ -丁内酯、 β -吗啉基- δ -戊内酯、1-吡咯烷基乙酸甲酯、哌啶基乙酸甲酯、吗啉基乙酸甲酯、硫代吗啉基乙酸甲酯、1-吡咯烷基乙酸乙酯、吗啉基乙酸 2-甲氧基乙酯、2-甲氧基乙酸 2-吗啉基乙酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸 2-吗啉基乙酯、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸 2-吗啉基乙酯、己酸 2-吗啉基乙酯、辛酸 2-吗啉基乙酯、癸酸 2-吗啉基乙酯、月桂酸 2-吗啉基乙酯、肉豆蔻酸 2-吗啉基乙酯、棕榈酸 2-吗啉基乙酯、硬脂酸 2-吗啉基乙酯。

[0137] 进而,可例示有以一般式 (B)-3 ~ (B)-6 表示的含有氰基的含氮有机化合物。

[0138]



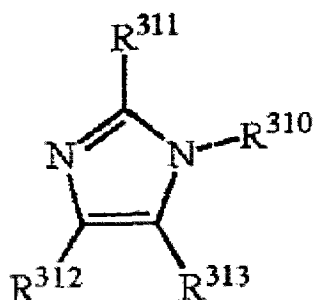
[0139] (上式中, X' 、 R^{307} 、 n 是如同前述, R^{308} 、 R^{309} 则是相同或不同的碳数 1 ~ 4 的直链状或支链状的亚烷基。)

[0140] 作为含有以上述一般式 (B)-3 ~ (B)-6 表示的氰基的含氮有机化合物,具体而言,可例示有:3-(二乙基胺基)丙腈、N,N-双(2-羟基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-双(2-乙酰氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-双(2-甲酰氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-双(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-双[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-氰乙基)-N-(2-羟基乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-乙酰氧基乙基)-N-(2-氰乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-氰乙基)-N-乙

基-3-氨基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-羟基乙基)-3-氨基丙腈、N-(2-乙酰氧基乙基)-N-(2-氰乙基)-3-氨基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-甲酰氧基乙基)-3-氨基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-甲氧基乙基)-3-氨基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-氨基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(3-羟基-1-丙基)-3-氨基丙腈、N-(3-乙酰氧基-1-丙基)-N-(2-氰乙基)-3-氨基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(3-甲酰氧基-1-丙基)-3-氨基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-四氢糠基-3-氨基丙腈、N,N-双(2-氰乙基)-3-氨基丙腈、二乙基氨基乙腈、N,N-双(2-羟基乙基)氨基乙腈、N,N-双(2-乙酰氧基乙基)氨基乙腈、N,N-双(2-甲酰氧基乙基)氨基乙腈、N,N-双(2-甲氧基乙基)氨基乙腈、N,N-双[2-(甲氧基甲氧基)乙基]氨基乙腈、N-氰甲基-N-(2-甲氧基乙基)-3-氨基丙酸甲酯、N-氰甲基-N-(2-羟基乙基)-3-氨基丙酸甲酯、N-(2-乙酰氧基乙基)-N-氰甲基-3-氨基丙酸甲酯、N-氰甲基-N-(2-羟基乙基)氨基乙腈、N-(2-乙酰氧基乙基)-N-(氰甲基)氨基乙腈、N-氰甲基-N-(2-甲酰氧基乙基)氨基乙腈、N-氰甲基-N-(2-甲氧基乙基)氨基乙腈、N-氰甲基-N-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]氨基乙腈、N-(氰甲基)-N-(3-羟基-1-丙基)氨基乙腈、N-(3-乙酰氧基-1-丙基)-N-(氰甲基)氨基乙腈、N-氰甲基-N-(3-甲酰氧基-1-丙基)氨基乙腈、N,N-双(氰甲基)氨基乙腈、1-吡咯啉丙腈、1-哌啉丙腈、4-吗啉丙腈、1-吡咯啉乙腈、1-哌啉乙腈、4-吗啉乙腈、3-二乙基氨基丙酸氰甲酯、N,N-双(2-羟基乙基)-3-氨基丙酸氰甲酯、N,N-双(2-乙酰氧基乙基)-3-氨基丙酸氰甲酯、N,N-双(2-甲酰氧基乙基)-3-氨基丙酸氰甲酯、N,N-双(2-甲氧基乙基)-3-氨基丙酸氰甲酯、N,N-双[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-氨基丙酸氰甲酯、3-二乙基氨基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-双(2-羟基乙基)-3-氨基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-双(2-乙酰氧基乙基)-3-氨基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-双(2-甲酰氧基乙基)-3-氨基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-双(2-甲氧基乙基)-3-氨基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-双[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-氨基丙酸(2-氰乙基)酯、1-吡咯啉丙酸氰甲酯、1-哌啉丙酸氰甲酯、4-吗啉丙酸氰甲酯、1-吡咯啉丙酸(2-氰乙基)酯、1-哌啉丙酸(2-氰乙基)酯、4-吗啉丙酸(2-氰乙基)酯。

[0141] 进而,可例示有以下述一般式(B)-7表示的具有咪唑骨架及极性官能基的含氮有机化合物。

[0142]



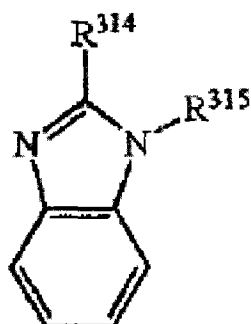
(B)-7

[0143] (上式中, R^{310} 是碳数 2 ~ 20 的直链状、支链状或环状的具有极性官能基的烷基, 作为极性官能基可含有 1 个或多个羟基、羰基、酯基、醚基、硫醚基、碳酸酯基、氰基、缩醛基的任一种。 R^{311} 、 R^{312} 、 R^{313} 分别是氢原子、碳数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基、芳基、芳烷基的任一种。)

[0144] 进而,可例示有以下述一般式(B)-8表示的具有苯并咪唑骨架及极性官能基的含

氮有机化合物。

[0145]

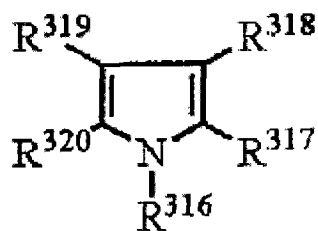


(B)-8

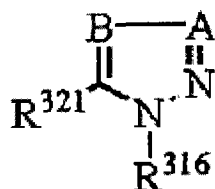
[0146] (上式中, R^{314} 是氢原子、碳数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基、芳基、芳烷基。 R^{315} 是碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的具有极性官能基的烷基, 作为极性官能基可含有 1 个以上的酯基、缩醛基、氰基的任一种, 其他也可含有 1 个以上的羟基、羰基、醚基、硫醚基、碳酸酯基的任一种。)

[0147] 进而, 可例示有以下述一般式 (B)-9 及 (B)-10 表示的具有极性官能基的含氮杂环有机化合物。

[0148]



(B)-9

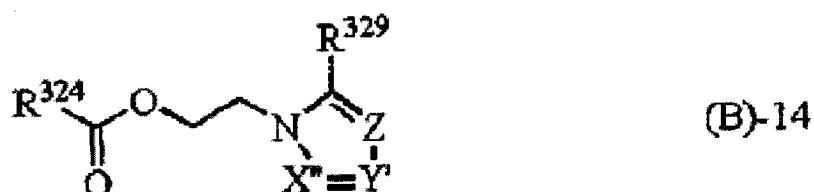
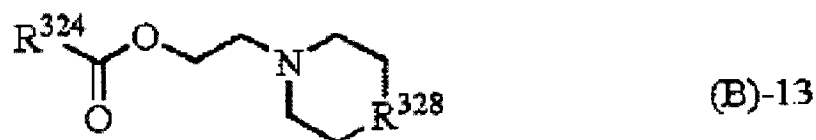
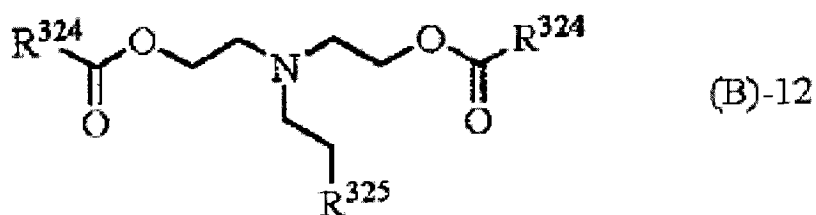
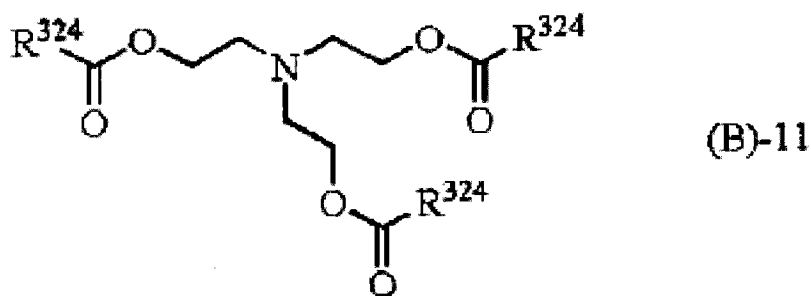


(B)-10

[0149] (上式中, A 是氮原子或 $\equiv C-R^{322}$ 。B 是氮原子或 $\equiv C-R^{323}$ 。 R^{316} 是碳数 2 ~ 20 的直链状、支链状或环状的具有极性官能基的烷基, 作为极性官能基可含有 1 个以上的羟基、羰基、酯基、醚基、硫醚基、碳酸酯基、氰基或缩醛基。 R^{317} 、 R^{318} 、 R^{319} 、 R^{320} 是氢原子、碳数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基或芳基, 或是也可 R^{317} 与 R^{318} 、 R^{319} 与 R^{320} 分别键结而形成苯环、萘环或者吡啶环。 R^{321} 是氢原子、碳数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基或芳基。 R^{322} 、 R^{323} 是氢原子、碳数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基或芳基。 R^{321} 与 R^{323} 也可键结而形成苯环或萘环。另外, \equiv 并非表示三键, 而只是单纯表示 3 个成键轨道的记号, 在此是表示与邻接的 N 与 B 的键结的合计。)

[0150] 进而, 可例示有以下述一般式 (B)-11 ~ (B)-14 表示的具有芳香族羧酸酯结构的含氮有机化合物。

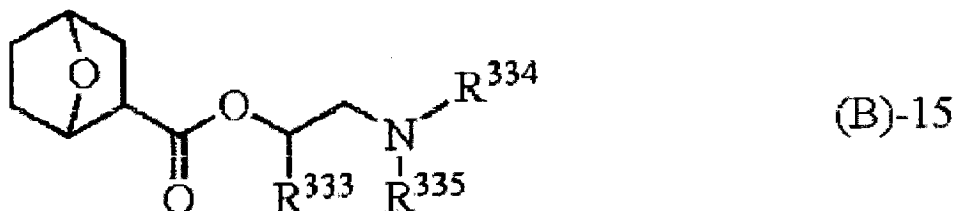
[0151]



[0152] (上式中, R^{324} 是碳数 6 ~ 20 的芳基或碳数 4 ~ 20 的杂环芳香族基, 其氢原子的部分或全部也可以卤原子、碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、碳数 6 ~ 20 的芳基、碳数 7 ~ 20 的芳烷基、碳数 1 ~ 10 的烷氧基、碳数 1 ~ 10 的酰氧基、或是碳数 1 ~ 10 的烷硫基来取代。 R^{325} 是 CO_2R^{326} 、 OR^{327} 或氰基。 R^{326} 是其部分的亚甲基也可以氧原子来取代的碳数 1 ~ 10 的烷基。 R^{327} 是其部分的亚甲基也可以氧原子来取代的碳数 1 ~ 10 的烷基或酰基。 R^{328} 是单键、亚甲基、亚乙基、硫原子或 $-(CH_2CH_2O)_n-$ 基。 $n = 0, 1, 2, 3$ 或 4。 R^{329} 是氢原子、甲基、乙基或苯基。 X' 是氮原子或 CR^{330} 。 Y' 是氮原子或 CR^{331} 。 Z 是氮原子或 CR^{332} 。 R^{330} 、 R^{331} 、 R^{332} 可以分别独立是氢原子、甲基或苯基, 或是也可 R^{330} 与 R^{331} 或 R^{331} 与 R^{332} 键结而形成碳数 6 ~ 20 的芳香环或碳数 2 ~ 20 的杂环芳香环。)

[0153] 进而, 可例示有以下述一般式 (B)-15 表示的具有 7-氧代降冰片烷-2-羧酸酯结构的含氮有机化合物。

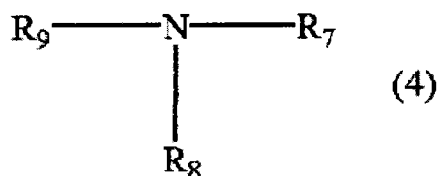
[0154]



[0155] (上式中, R^{333} 是氢、或碳数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基。 R^{334} 及 R^{335} 分别独立是含有 1 个或多个醚、羰、酯、醇、硫醚、腈、胺、亚胺、酰胺等极性官能基的碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 6 ~ 20 的芳基、或碳数 7 ~ 20 的芳烷基, 部分的氢原子也可以卤原子取代。 R^{334} 与 R^{335} 也可互相键结, 而形成碳数 2 ~ 20 的杂环或杂环芳香环。)

[0156] 又, 进而也可利用氧化胺化合物 - 也即上述胺化合物的氧化物。另外, 有关作为氧化胺的碱性化合物的应用, 揭示于日本专利特开 2008-102383 号。此等之中, 以下述一般式 (4) 表示的胺化合物及其氧化物 - 氧化胺化合物, 特别可较佳地与上述具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物组合。

[0157]



[0158] (式中, R_7 、 R_8 、 R_9 分别是氢原子、碳数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷基、碳数 6 ~ 20 的芳基、碳数 7 ~ 20 的芳烷基、碳数 2 ~ 10 的羟烷基、碳数 2 ~ 10 的烷氧基烷基、碳数 2 ~ 10 的酰氧基烷基、碳数 1 ~ 10 的烷硫基烷基的任一种。又, R_7 、 R_8 、 R_9 中的 2 个也可键结而形成环状结构或芳香族环。)

[0159] 相对于 100 份 (质量份, 以下与此相同) 的 (A) 成分的基础树脂, (C) 成分的调配量优选为 0.01 ~ 2 份, 特别优选为 0.01 ~ 1 份。若太少, 则无调配效果, 若太多, 则可能有灵敏度降低过多的情况。

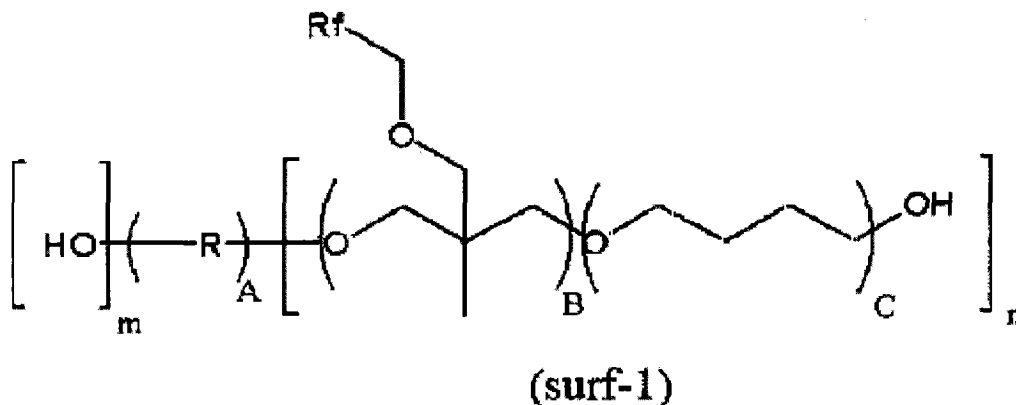
[0160] 又, 为了较佳地得到本发明的效果, 所调配的 (C) 成分, 优选上述具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物与其他的胺化合物或氧化胺化合物的调配比 (质量 / 质量) 是 100 : 0 ~ 20 : 80 的范围。又, 相对于光阻膜成膜后至曝光为止的放置时间、或曝光前加热 (预烤) 条件的变动, 为了能以高水平地获得稳定而高精确度的光阻图案, 上述具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢之胺化合物或氧化胺化合物, 优选占所添加的全部碱性化合物的 40 质量%以上。

[0161] 本发明的光阻材料, 除了上述成分以外, 可作为任意成分而添加惯用的界面活性剂 (D), 以提升涂布性。另外, 任意成分的添加量, 在不妨碍本发明的效果的范围内, 可设作通常量。

[0162] 作为界面活性剂的例子, 并无特别限定, 而可举出: 聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯辛基酚醚、聚氧乙烯壬基酚醚等聚氧乙烯烷基烯丙基醚类、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物类、山梨醇酐单月桂酸酯、山梨醇酐单棕榈酸酯、山梨醇酐单硬脂酸酯等山梨醇酐脂肪酸酯类、聚氧乙烯山梨醇酐单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐单棕榈酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐单硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐三硬脂酸酯等聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯

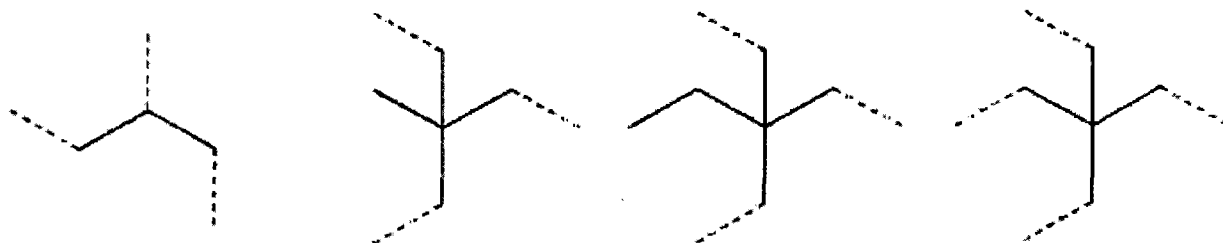
的非离子系表面活性剂;EFTOP EF301、EF303、EF352(JAMCO 公司制造)、MEGAFACE F171、F172、F173、R08、R30、R90、R94(大日本油墨化学工业公司制造)、Fluorad FC-430、FC-431、FC-4430、FC-4432(住友 3M 公司制造)、AsahiGuard AG710、Surflon S-381、S-382、S-386、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106、Surfynol E1004、KH-10、KH-20、KH-30、KH-40(旭硝子公司制造)等氟系表面活性剂;有机硅氧烷聚合物 KP341、X-70-092、X-70-093(信越化学工业株式会社制造);丙烯酸系或甲基丙烯酸系 Polyflow No. 75、No. 95(共荣社化学株式会社制造),又,也可优选地使用下述结构的部分氟化的氧杂环丁烷开环聚合物系的表面活性剂。

[0163]



[0164] 在此, R、Rf、A、B、C、m、n, 不管上述的界面活性剂以外的记载为何, 而仅适用于上述 (surf-1) 式。R 表示 2 至 4 价的碳数 2 至 5 的脂肪族基, 具体而言, 作为 2 价者可举出乙烯、1,4-丁烯、1,2-丙烯、2,2-二甲基-1,3-丙烯、1,5-戊烯, 作为 3 至 4 价者则可举出下述式之物。

[0165]



[0166] (式中, 虚线表示键结, 分别是衍生自甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇的部分结构。)

[0167] 此等之中, 可优选使用的是 1,4-丁烯或 2,2-二甲基-1,3-丙烯。Rf 表示三氟甲基或五氟乙基, 优选为三氟甲基。m 是 0 至 3 的整数, n 是 1 至 4 的整数, n 与 m 的和是表示 R 的价数而为 2 至 4 的整数。A 表示 1, B 表示 2 至 25 的整数, C 表示 0 至 10 的整数。优选为 B 表示 4 至 20、C 表示 0 至 1。又, 上述结构的各构成单位, 其排列并无规定, 可以是嵌段或随机地键结。关于部分氟化的氧杂环丁烷开环聚合物系的表面活性剂的制造, 详如美国专利第 5,650,483 号等。此等之中, 又优选 FC-4430、Surflon S-381、Surfynol E1004、KH-20、KH-30 及以上述结构式表示的氧杂环丁烷开环聚合物。此等可单独或将 2 种以上组合使用。

[0168] 作为本发明的化学增幅型光阻材料中的表面活性剂的添加量, 相对于光阻材料中

的 100 份的基础树脂 (A) 是 2 份以下, 优选 1 份以下。

[0169] 使用本发明的光阻组合物而于被加工基板上的光阻膜的形成, 可经于被加工基板上的光阻组合物的涂覆步骤、接着经预烤步骤来进行, 但此等均可使用习知的方法, 视目的而形成膜厚 10 ~ 2000nm 的光阻膜。

[0170] 涂覆步骤除了旋涂法以外也已知有数种方法, 但在形成光阻膜厚为 150nm 左右、或是比其更薄的膜的情况下, 为了得到均匀的膜厚, 则最优选旋涂法。

[0171] 被加工基板是半导体芯片的情况下, 旋涂时的涂布条件须根据芯片的大小、目标的膜厚、光阻组合物的组成等而调整条件, 但在使用 8 吋芯片 (直径 200mm)、得到光阻膜厚是 100nm 左右的情况下, 将光阻组合物浇注于芯片上后, 以转数 4000 ~ 5000rpm 使其旋转 40 秒, 则可得到均匀性高的光阻膜。在此, 制备光阻组合物之际所使用的溶剂的使用量, 是相对于 100 份的基础树脂而为 1400 ~ 1600 份。

[0172] 进而, 以上述方法得到的光阻膜, 为了去除残留于膜中的过剩溶剂, 而进行预烤。在热板上进行的状况下, 预烤的条件通常是以 80 ~ 130℃ 进行 1 ~ 10 分钟, 更优选为以 90 ~ 110℃ 进行 3 ~ 5 分钟。

[0173] 又, 被加工基板是空白光掩模的情况下, 涂布条件同样须根据空白掩模的大小、目标的膜厚、光阻组合物的组成等而调整条件, 但在 15.2cm×15.2cm 的方形空白掩模上得到光阻膜厚是 100nm 左右的情况下, 将光阻组合物浇注于空白掩模上后, 以转数 1500 ~ 3000rpm 使其旋转 2 秒, 之后以 800rpm 以下使其旋转 30 秒, 则可得到均匀性高的膜。在此, 制备光阻组合物之际所使用的溶剂的使用量, 是相对于 100 份的基础树脂而为 2000 ~ 2700 份。

[0174] 进而, 以上述方法得到的光阻膜, 为了去除残留于膜中的过剩溶剂, 而进行预烤。在热板上进行的状况下, 预烤的条件通常是以 80 ~ 130℃ 进行 4 ~ 20 分钟, 更优选为以 90 ~ 110℃ 进行 8 ~ 12 分钟。

[0175] 接着, 对上述得到的光阻膜进行图案曝光以形成目标图案。作为曝光方法, 在进行半导体加工的情况下, 将用以形成目标图案的掩模遮在上述光阻膜上, 照射远紫外线、准分子激光、X 射线等高能射线或电子射线, 而使曝光量为 1 ~ 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 较优选为 10 ~ 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。除了通常的曝光法之外, 曝光也可视需要而使用在投影透镜与光阻之间进行液浸的浸润法 (Immersion method)。

[0176] 又, 进行空白光掩模的加工的情况下, 由于并非通过加工而制造许多同样之物, 所以通常是通过波束曝光来进行图案曝光。所使用的高能射线一般是电子射线, 但将上述其他光源作为波束者也同样可以使用。

[0177] 通常在曝光后, 为了使酸扩散而进行化学增幅反应, 会例如在热板上以 60 ~ 150℃ 进行 4 ~ 20 分钟、更优选为以 80 ~ 140℃ 进行 8 ~ 12 分钟的曝光后烘烤 (PEB)。进而, 使用 0.1 ~ 5 质量%、较优选为 2 ~ 3 质量% 的四甲基氢氧化铵 (TMAH) 等碱性水溶液的显影液, 通过浸渍 (dip) 法、浸置 (puddle) 法、喷雾 (spray) 法等一般方法来显影 0.1 ~ 3 分钟、较佳为 0.5 ~ 2 分钟, 而于基板上形成目标图案。又, 也可视需要而于显影后, 进而进行加热处理以进行图案尺寸的调整 (热流 (thermal flow))。另外, 本发明的光阻材料, 最适合于利用高能射线且特别是通过 250 ~ 120nm 的远紫外线或准分子激光、极短紫外线、X 射线及电子射线的微图案成形。

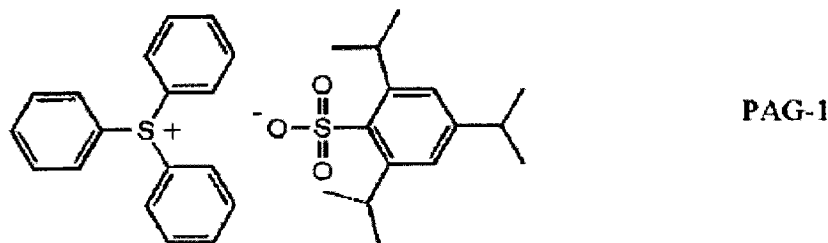
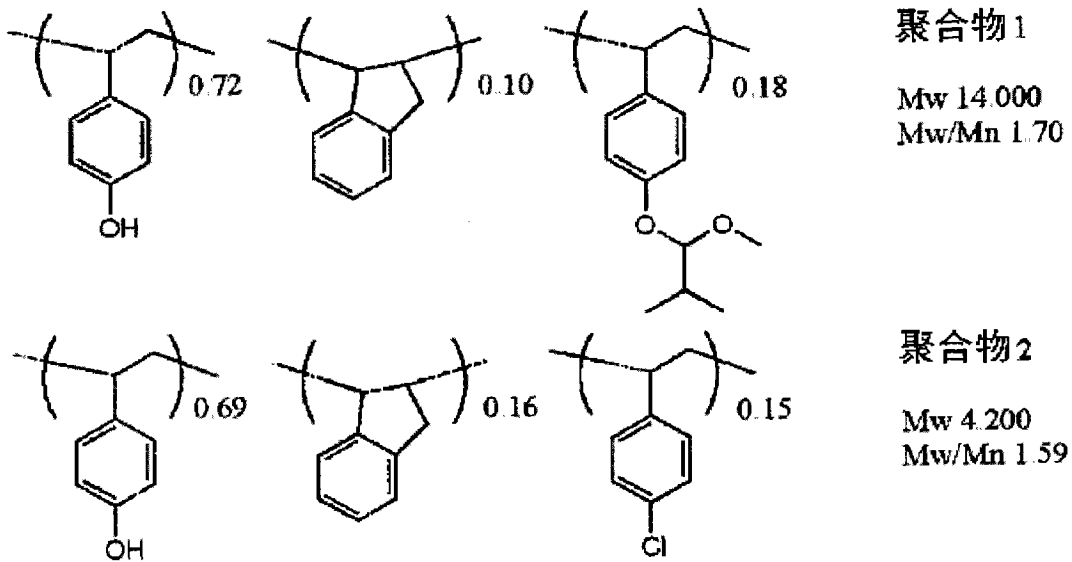
[0178] 应用本发明的光阻图案形成方法而作为光刻技术对象的被加工基板,只要是例如半导体芯片或半导体制造中间体基板、光掩模基板等使用通过光阻的光刻技术者,则任一种均可,但特别以在将金属化合物以溅镀等方法来成膜的基板上,较能有利于得到本发明的效果。其中,又以将铬化合物膜成膜于最表面来作为遮光膜或蚀刻掩模的空白光掩模,其光阻图案于基板界面的形状控制较难,故本发明的效果会特别有效。作为上述有效地应用于本发明的基板的最表面材料的铬化合物的例子,可举出:金属铬、氧化铬、氮化铬、碳化铬、氮氧化铬、碳氧化铬、碳氮化铬、碳氮氧化铬等。

[0179] (实施例)

[0180] 以下针对调配了具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或氧化胺化合物的光阻材料,展示实施例及比较例而具体地说明本发明,但本发明并不受下述实施例所限制。

[0181] 以下表示本发明所使用的光阻组合物的构成材料-也即基础聚合物(聚合物1~2)、酸产生剂(PAG-1、2)-的结构式。在下述例中,Mw、Mn是通过凝胶渗透层析仪(GPC)的测定法来换算成聚苯乙烯的值。

[0182]



- [0183] 溶剂 (A) 丙二醇甲基醚乙酸酯 (PGMEA)
- [0184] 溶剂 (B) 乳酸乙酯 (EL)
- [0185] 又, 下述实施例、比较例中所使用的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物、或是非属于其的碱性化合物 (Quencher), 是以下的化合物。
- [0186] Quencher-1 : 间二甲胺基苯甲酸
- [0187] Quencher-2 : 对二乙胺基苯甲酸
- [0188] Quencher-3 : 对二丁胺基苯甲酸
- [0189] Quencher-4 : 对二己胺基苯甲酸
- [0190] Quencher-5 : 2-((4-二丁胺基)-2-羟基苯甲酰基) 苯甲酸
- [0191] Quencher-6 : 4-(二甲胺基) 苯乙酸
- [0192] Quencher-7 : 1-哌啶丙酸
- [0193] Quencher-9 : 对胺基苯甲酸 *
- [0194] Quencher-9' : 2-喹啉羧酸 *
- [0195] Quencher-10 : 三(2-(甲氧基甲氧基)乙基)胺 *
- [0196] Quencher-11 : 三(2-(甲氧基甲氧基)乙基)胺的氧化物 *
- [0197] Quencher-12 : 四丁基乙酸铵 *
- [0198] Quencher-13 : 辛酸 2-(4-吗啉基)乙酯 *
- [0199] Quencher-14 : 苯甲酸 2-(1H-苯并咪唑-1-基)乙酯 *
- [0200] Quencher-15 : 间二甲胺基苯甲酸的氧化物
- [0201] Quencher-16 : 对二乙胺基苯甲酸的氧化物
- [0202] Quencher-17 : 对二丁胺基苯甲酸的氧化物
- [0203] Quencher-18 : 对二己胺基苯甲酸的氧化物
- [0204] * 不是「具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物或其氧化物」的碱性化合物
- [0205] 界面活性剂 A : KH-20 (旭硝子公司制造)
- [0206] 界面活性剂 B : PF-636 (OMNOVA 公司制造)
- [0207] 交联剂 1 : 四甲氧甲基甘脲
- [0208] [实施例 1 至实施例 6、比较例 1 至 3]
- [0209] 将下述表 1 所记载的各光阻原料溶解于所记载的溶剂, 所得的光阻组合物以 0.04 μm 的尼龙树脂制的过滤器过滤后, 将此光阻液以 2500rpm 的转数旋涂于 152mm 平方且最表面是氮氧化铬膜的空白掩模上, 而涂布至厚度 150nm。接着, 将此空白掩模以 90°C 的热板烘烤 10 分钟。所得光阻膜的膜厚的测定, 是使用光学式测定器 NanoSpec (Nanometrics 公司制造) 来进行。测定是排除自空白掩模外边至内侧为止 10mm 的外缘部分, 而对空白基板的面内 18 处进行, 以算出膜厚平均值与膜厚范围。
- [0210] [表 1]
- [0211]

组成 (质量份)	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	比较 例 1	比较 例 2	比较 例 3
聚合物-1	80	80	80	80	80	80	80	80	80
PAG-1	6	6	6	6	6	6	6	6	6
PAG-2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Quencher-1	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
Quencher-2	—	0.2	—	—	0.1	0.1	—	—	—
Quencher-3	—	—	0.2	—	—	0.1	—	—	—
Quencher-4	—	—	—	0.2	0.1	—	—	—	—
Quencher-9	—	—	—	—	—	—	0.2	—	—
Quencher-9'	—	—	—	—	—	—	—	0.2	—
Quencher-11	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2
界面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剂 A	470	470	470	470	470	470	470	470	470
溶剂 B	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100

[0212] 进而,使用电子射线曝光装置 (NuFLARE 公司制造,EBM5000,加速电压是 50keV) 来曝光,施以 110℃、10 分钟的烘烤 (PEB:曝光后烘烤 (post exposure bake)),并以 2.38% 的四甲基氢氧化铵的水溶液进行显影,则可得到正型的图案 (实施例 1~6、比较例 1~3)。

[0213] 如后述般地评价所得的光阻图案。将以 1:1 来解像 200nm 的线与间隙的顶部与底部的曝光量作为最佳曝光量 (灵敏度: Eop),将此曝光量下分离的线与间隙的最小线宽作为所评价光阻的解像度。又,所解像的光阻图案的形状,且特别是基板界面中拖尾的有无,是使用扫描电子显微镜来观察光阻剖面。

[0214] 线边缘粗糙度,是将 100nm 的线图案的纵向 5 μm 测定 50 点 (日立制造的 S-8840) 以算出 3σ。数值越小表示其越为良好性能。预烤温度相关性,是测定预烤温度每上升 10℃ 时的图案尺寸变化。然后,再算出每 1℃ 的图案尺寸变化量。

[0215] 解像性及图案的剖面形状、线边缘粗糙度、及预烤温度相关性的评价结果表示于表 2。具有共价键结于碱性中心即氮上的氢之对氨基苯甲酸 (比较例 1)、氮原子被包含于芳香环的环状结构的 2- 喹啉羧酸 (比较例 2)、及不含有羧基的三 (2- (甲氧基甲氧基) 乙基) 胺的氧化物 (比较例 3) 无法改善拖尾,但实施例 1 至 6 则得到无拖尾的良好图案形状。实施例 1 虽然预烤温度相关性大,但解像度、剖面形状、线边缘粗糙度则在可容许的范围内。

[0216] [表 2]

[0217]

	解像度 (μm)	剖面形状 (拖尾)	线边缘粗糙度 (nm)	预烤温度相关性 (nm / $^{\circ}\text{C}$)
实施例 1	0.07	良好	4	3
实施例 2	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 3	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 4	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 5	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 6	0.07	良好	4	0.5 以下
比较例 1	0.10	有拖尾	5	3
比较例 2	0.09	有拖尾	5	1
比较例 3	0.09	有拖尾	5	0.5 以下

[0218] [实施例 7 至实施例 15]

[0219] 制备调配了本发明的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物与平常的胺化合物而如下述表 3 所示的光阻材料,与实施例 1 至 6 同样地实施本发明的图案形成方法,并进行其解像性及图案形状的评价。其结果表示于表 4。任一例中,均得到良好的解像性、无拖尾的图案形状、良好的线边缘粗糙度。

[0220] [表 3]

[0221]

组成 (质量份)	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
聚合物-1	80	80	80	80	80	80	80	80	80
PAG-1	6	6	6	6	6	6	6	6	6
PAG-2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Quencher-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Quencher-10	0.1	—	—	—	—	0.05	—	—	—
Quencher-11	—	0.1	—	—	—	—	0.05	0.05	0.05
Quencher-12	—	—	0.1	—	—	—	—	—	0.05
Quencher-13	—	—	—	0.1	—	0.05	—	0.05	—
Quencher-14	—	—	—	—	0.1	—	0.05	—	—
界面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剂 A	470	470	470	470	470	470	470	470	470
溶剂 B	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100

[0222] [表 4]

[0223]

	解像度 (μm)	剖面形状 (拖尾)	线边缘粗糙度 (nm)	预烤温度相关性 (nm / $^{\circ}\text{C}$)
实施例 7	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 8	0.07	良好	3	0.5 以下
实施例 9	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 10	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 11	0.07	良好	3	0.5 以下
实施例 12	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 13	0.07	良好	3	0.5 以下
实施例 14	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 15	0.07	良好	3	0.5 以下

[0224] [实施例 16 至实施例 24]

[0225] 制备调配了本发明的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物而如下述表 5 所示的光阻材料,与实施例 1 至 6 同样地实施本发明的图案形成方法,并进行其解像性及图案形状的评价。其结果表示于表 6。在此也得到与上述同样良好的结果。

[0226] [表 5]

[0227]

组成 (质量份)	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24
聚合物-1	80	80	80	80	80	80	80	80	80
PAG-1	6	6	6	6	6	6	6	6	6
PAG-2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Quencher-5	0.2	—	—	—	0.1	—	0.1	—	—
Quencher-6	—	0.2	—	0.1	—	0.1	—	—	—
Quencher-7	—	—	0.2	—	—	—	—	0.1	0.1
Quencher-10	—	—	—	—	—	0.1	0.1	—	0.1
Quencher-11	—	—	—	0.1	0.1	—	—	0.1	—
界面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剂 A	470	470	470	470	470	470	470	470	470
溶剂 B	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100

[0228] [表 6]

[0229]

	解像度 (μm)	剖面形状 (拖尾)	线边缘粗糙度 (nm)	预烤温度相关性 (nm / $^{\circ}\text{C}$)
实施例 16	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 17	0.07	良好	3	0.5 以下
实施例 18	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 19	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 20	0.07	良好	3	0.5 以下
实施例 21	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 22	0.07	良好	3	0.5 以下
实施例 23	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 24	0.07	良好	3	0.5 以下

[0230] [实施例 25 ~ 30、比较例 4 ~ 6]

[0231] 制备使用了本发明的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物而如下述表 7 所示的化学增幅型负型光阻材料,接着实施本发明的图案形成方法,并进行其解像性及图案形状的评价。

[0232] 关于图案形成方法,是将此光阻液旋涂于空白掩模上,而与实施例 1 同样地进行。解像性及图案的剖面形状(底切的有无)、线边缘粗糙度、预烤温度相关性的评价结果表示于表 8。

[0233] [表 7]

[0234]

组成 (质量份)	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30	比较例 4	比较例 5	比较例 6
聚合物-2	80	80	80	80	80	80	80	80	80
PAG-1	8	8	8	8	8	8	8	8	8
PAG-2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
交联剂 1	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
Quencher-1	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
Quencher-2	—	0.2	—	—	0.1	0.1	—	—	—
Quencher-3	—	—	0.2	—	—	0.1	—	—	—
Quencher-4	—	—	—	0.2	0.1	—	—	—	—
Quencher-9	—	—	—	—	—	—	0.2	—	—
Quencher-9'	—	—	—	—	—	—	—	0.2	—
Quencher-10	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2
界面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剂 A	470	470	470	470	470	470	470	470	470
溶剂 B	800	800	800	800	800	800	800	800	800

[0235] [表 8]

[0236]

	解像度 (μm)	剖面形状 (底切)	线边缘粗糙度 (nm)	预烤温度相关性 (nm / $^{\circ}\text{C}$)
实施例 25	0.07	良好	4	3
实施例 26	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 27	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 28	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 29	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 30	0.07	良好	4	0.5 以下
比较例 4	0.12	有底切	5	3
比较例 5	0.10	有底切	5	1
比较例 6	0.10	有底切	5	0.5 以下

[0237] 根据上述结果, 显示出即使是化学增幅型负型光阻组合物, 也与正型光阻的情况下同样地通过设作本发明的光阻组合物, 而可在确保所期待的预烤温度相关性, 同时得到受改善的剖面形状且特别是基板界面中的无底切的微图案。比较例中则微图案由于底切而倒塌破坏。

[0238] [实施例 31 至实施例 39]

[0239] 制备调配了本发明的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化

合物与平常的胺化合物而如下述表 9 所示的光阻材料,与实施例 25 至 30 同样地实施本发明的图案形成方法,并进行其解像性及图案形状的评价。如同表 10 所示,任一实施例均得到良好的解像性、线边缘粗糙度,同时得到无底切的图案形状。

[0240] [表 9]

[0241]

组成 (质量份)	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 37	实施例 38	实施例 39
聚合物-2	80	80	80	80	80	80	80	80	80
PAG-1	6	6	6	6	6	6	6	6	6
PAG-2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
交联剂 1	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
Quencher-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Quencher-10	0.1	—	—	—	—	0.05	—	—	—
Quencher-11	—	0.1	—	—	—	—	0.05	0.05	0.05
Quencher-12	—	—	0.1	—	—	—	—	—	0.05
Quencher-13	—	—	—	0.1	—	0.05	—	0.05	—
Quencher-14	—	—	—	—	0.1	—	0.05	—	—
界面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剂 A	470	470	470	470	470	470	470	470	470
溶剂 B	800	800	800	800	800	800	800	800	800

[0242] [表 10]

[0243]

	解像度 (μm)	剖面形状 (底切)	线边缘粗糙度 (nm)	预烤温度相关性 (nm / °C)
实施例 31	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 32	0.07	良好	3	0.5 以下
实施例 33	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 34	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 35	0.07	良好	3	0.5 以下
实施例 36	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 37	0.07	良好	3	0.5 以下
实施例 38	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 39	0.07	良好	3	0.5 以下

[0244] [实施例 40 至实施例 48]

[0245] 制备调配了本发明的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物而如下述表 11 所示的光阻材料,与实施例 25 至 30 同样地实施本发明的图案形成方

法,并进行其解像性及图案形状的评价。其结果表示于表 12。在此也得到与上述同样良好的结果。

[0246] [表 11]

[0247]

组成(质量份)	实施例 40	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44	实施例 45	实施例 46	实施例 47	实施例 48
聚合物-2	80	80	80	80	80	80	80	80	80
PAG-1	6	6	6	6	6	6	6	6	6
PAG-2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
交联剂 1	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
Quencher-5	0.2	—	—	—	0.1	—	0.1	—	—
Quencher-6	—	0.2	—	0.1	—	0.1	—	—	—
Quencher-7	—	—	0.2	—	—	—	—	0.1	0.1
Quencher-10	—	—	—	—	—	0.1	0.1	—	0.1
Quencher-11	—	—	—	0.1	0.1	—	—	0.1	—
界面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剂 A	470	470	470	470	470	470	470	470	470
溶剂 B	800	800	800	800	800	800	800	800	800

[0248] [表 12]

[0249]

	解像度 (μm)	剖面形状 (底切)	线边缘粗糙度 (nm)	预烤温度相关性 (nm / $^{\circ}\text{C}$)
实施例 40	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 41	0.07	良好	3	0.5 以下
实施例 42	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 43	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 44	0.07	良好	3	0.5 以下
实施例 45	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 46	0.07	良好	3	0.5 以下
实施例 47	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 48	0.07	良好	3	0.5 以下

[0250] [实施例 26、实施例 49 至实施例 51]

[0251] 制备改变了实施例 26 中具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物、Quencher-2 :对二乙基胺基苯甲酸的量而如表 13 所示的光阻材料,与实施例 25 至

30 同样地实施本发明的图案形成方法, 并进行其解像性及图案形状、以及边缘粗糙度、电子射线灵敏度的评价。其结果表示于表 14。

[0252] [表 13]

[0253]

组成 (质量份)	实施例 26	实施例 49	实施例 50	实施例 51
聚合物-2	80	80	80	80
PAG-1	8	8	8	8
PAG-2	2	2	2	2
交联剂 1	8.2	8.2	8.2	8.2
Quencher-2	0.2	0.5	1.0	1.5
界面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剂 A	470	470	470	470
溶剂 B	800	800	800	800

[0254] [表 14]

[0255]

	解像度 (μm)	剖面形状 (底切)	线边缘粗糙度 (nm)	电子射线灵敏度 ($\mu\text{C} / \text{cm}^2$)
实施例 26	0.07	良好	4	10
实施例 49	0.06	良好	3	14
实施例 50	0.05	良好	2	23
实施例 51	0.045	良好	1	36

[0256] 若增加对二乙基胺基苯甲酸的量, 则电子射线灵敏度会降低, 但分辨率及边缘粗糙度则受到大幅改善。

[0257] 从掩模制造的生产率而言, 灵敏度越高越好, 所以可知能从生产量与分辨率及边缘粗糙度的关系来将材料组成优化。

[0258] [实施例 52 至实施例 57]

[0259] 制备调配了本发明的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物而如下述表 15 所示的光阻材料, 与实施例 25 至 30 同样地实施本发明的图案形成方法, 并进行其解像性及图案形状的评价。其结果表示于表 16。任一实施例均得到良好的解像性、边缘粗糙度, 同时得到良好的图案形状。又, 实施例 52 是使用实施例所使用的胺的氧化物的结果, 其预烤温度相关性 ($\text{nm}/^\circ\text{C}$) 受到改善。推测是因为胺氧化所以变得难以自光阻膜蒸发。

[0260] [表 15]

组成 (质量份)	实施 例 52	实施 例 53	实施 例 54	实施 例 55	实施 例 56	实施 例 57
聚合物-2	80	80	80	80	80	80
PAG-1	8	8	8	8	8	8
PAG-2	2	2	2	2	2	2
交联剂 1	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
Quencher-15	0.2	—	—	—	—	—
Quencher-16	—	0.2	—	—	0.2	0.2
Quencher-17	—	—	0.2	—	—	—
Quencher-18	—	—	—	0.2	—	—
Quencher-10	—	—	—	—	0.2	—
Quencher-11	—	—	—	—	—	0.2
界面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剂 A	470	470	470	470	470	470
溶剂 B	800	800	800	800	800	800

[0261] [表 16]

[0262] [表 16]

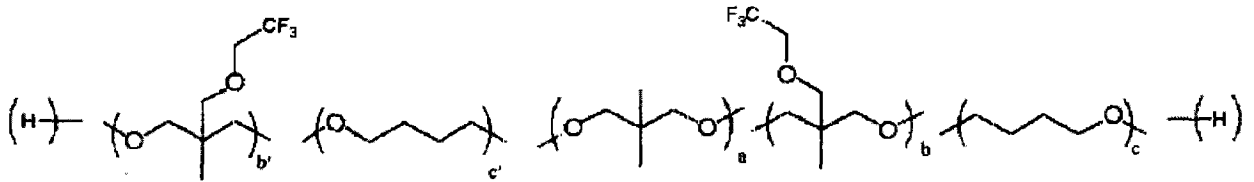
	解像度 (μm)	剖面形状 (底切)	线边缘粗糙度 (nm)	预烤温度相关性 (nm / $^{\circ}\text{C}$)
实施例 52	0.07	良好	4	2
实施例 53	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 54	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 55	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 56	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 57	0.07	良好	4	0.5 以下

[0263] [实施例 58 至实施例 63]

[0264] 制备调配了本发明的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化合物而如下述表 17 所示的光阻材料, 与实施例 25 至 30 同样地实施本发明的图案形成方法, 并进行其解像性及图案形状的评价。在此所使用的界面活性剂 B(PF-636) 是以下的结构。其结果表示于表 18。

[0265] 也即, 是 3-甲基-3-(2,2,2-三氟乙氧基甲基)氧杂环丁烷·四氢呋喃·2,2-二甲基-1,3-丙二醇共聚物 (OMNOVA 公司制造)。

[0266] [表 17]



[0268] 但是, $a : (b+b') : (c+c') = 1 : 4 \sim 7 : 0.01 \sim 1$ (摩尔比), 重量平均分子量 1500

[0269] [表 17]

[0270]

组成 (质量份)	实施例 58	实施例 59	实施例 60	实施例 61	实施例 62	实施例 63
聚合物-2	80	80	80	80	80	80
PAG-1	8	8	8	8	8	8
PAG-2	2	2	2	2	2	2
交联剂 1	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
Quencher-15	0.2	—	—	—	—	—
Quencher-16	—	0.2	—	—	0.2	0.2
Quencher-17	—	—	0.2	—	—	—
Quencher-18	—	—	—	0.2	—	—
Quencher-10	—	—	—	—	0.2	—
Quencher-11	—	—	—	—	—	0.2
界面活性剂 B	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剂 A	470	470	470	470	470	470
溶剂 B	800	800	800	800	800	800

[0271] [表 18]

[0272]

	解像度 (μm)	剖面形状 (底切)	线边缘粗糙度 (nm)	预烤温度相关性 (nm / °C)
实施例 58	0.07	良好	4	2
实施例 59	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 60	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 61	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 62	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 63	0.07	良好	4	0.5 以下

[0273] 此结果也与上述实施例同样, 得到良好的解像度、线边缘粗糙度之外, 更加上良好的图案形状。

[0274] [实施例 64 至实施例 72]

[0275] 制备调配了本发明的具有羧基且不含有共价键结于碱性中心即氮上的氢的胺化

合物与平常的胺化合物而如下述表 19 所示的光阻材料,与实施例 25 至 30 同样地实施本发明的图案形成方法,并进行其解像性及图案形状的评价。评价结果表示于表 20。

[0276] [表 19]

[0277]

组成(质量份)	实施例 64	实施例 65	实施例 66	实施例 67	实施例 68	实施例 69	实施例 70	实施例 71	实施例 72
聚合物-2	80	80	80	80	80	80	80	80	80
PAG-1	6	6	6	6	6	6	6	6	6
PAG-2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
交联剂 1	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
Quencher-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Quencher-10	0.1	—	—	—	—	0.05	—	—	—
Quencher-11	—	0.1	—	—	—	—	0.05	0.05	0.05
Quencher-12	—	—	0.1	—	—	—	—	—	0.05
Quencher-13	—	—	—	0.1	—	0.05	—	0.05	—
Quencher-14	—	—	—	—	0.1	—	0.05	—	—
界面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剂 A	470	470	470	470	470	470	470	470	470
溶剂 B	800	800	800	800	800	800	800	800	800

[0278] [表 20]

[0279]

	解像度 (μm)	剖面形状 (底切)	线边缘粗糙度 (nm)	预烤温度相关性 (nm / $^{\circ}\text{C}$)
实施例 64	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 65	0.07	良好	3	0.5 以下
实施例 66	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 67	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 68	0.07	良好	3	0.5 以下
实施例 69	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 70	0.07	良好	3	0.5 以下
实施例 71	0.07	良好	4	0.5 以下
实施例 72	0.07	良好	3	0.5 以下

[0280] 如同表 20 所示,任一实施例均得到良好的解像度、线边缘粗糙度,同时得到无底切的图案形状。

[0281] 另外,本发明并未被限定于上述实施方式。上述实施方式为例示,只要是具有与被记载于本发明的权利要求中的技术思想实质上相同的构成、能得到同样的作用效果者,不

论为何者,皆被包含在本发明的技术范围内。