



發明專利說明書

(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：92123459

※申請日期：92年08月26日

※IPC分類：C08L33/08

壹、發明名稱：

(中) 輻射敏感性樹脂組成物

(外) Radiation-sensitive resin composition

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) JSR股份有限公司

(英) JSR株式会社

代表人：(中) 1. 吉田淑則

(英)

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

參、發明人：(共 5 人)

1. 姓名：(中) 島基之

(英) 島基之

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 JSR株式會社內

(英)

2. 姓名：(中) 石井寬之

(英) 石井寬之

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 JSR株式會社內

(英)

3. 姓名：(中) 山本將史

(英) 山本將史

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 JSR株式會社內

(英)

4. 姓名：(中) 松田大一

(英) 松田大一

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 JSR株式會社內

(英) _____

5. 姓名：(中) 中村敦

(英) 中村敦

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 JSR株式會社內

(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 ; 2002/08/29 ; 2002-251812 有主張優先權

2. 日本 ; 2003/04/17 ; 2003-112902 有主張優先權

(英) _____

5. 姓名：(中) 中村敦

(英) 中村敦

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 JSR株式會社內

(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 ; 2002/08/29 ; 2002-251812 有主張優先權

2. 日本 ; 2003/04/17 ; 2003-112902 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種適合用於微製造的化學放大光阻輻射敏感性樹脂組成物，其中微製造係利用由如下各項所代表的各種類型輻射：深紫外線如 KrF 準分子雷射及 ArF 準分子雷射、X-射線如同步輻射、及帶電粒子射線如電子束。

【先前技術】

在由生產積體電路裝置所代表的微製造領域中，近年來為了增加整合程度，須要能進行 $0.20\ \mu\text{m}$ 或更小線寬的微製造之光刻技術。

在一項習用的光刻方法之中，通常已使用近紫外線如 i-線輻射。然而，使用近紫外線難以進行線寬在四分之一微米以下的微製造。

因此，為了能夠進行 $0.20\ \mu\text{m}$ 或更小線寬的微製造，已有研究使用更短波長的輻射。由汞燈亮線光譜與準分子雷射代表的深紫外線、X-射線、電子束、及其類似者可用作具有較短波長的輻射。在此類之中，KrF 準分子雷射(波長： 248nm)及 ArF 準分子雷射(波長： $193\ \text{nm}$)已吸引世人的注意力。

作為可應用於準分子雷射輻射的光阻，已提出許多利用介於具有酸可解離的官能基團成分與於照射(以下稱為"曝光")下產生酸的可產生酸成分(以下稱為"光酸產生劑")

(2)

之間化學放大效應的光阻。該光阻在以下稱為化學放大型光阻。

作為該化學放大型光阻，日本專利公告 No.2-27660 揭示一種光阻，其包含(內含羧酸的第三丁酯基團或酚的第三丁基碳酸酯基團之)聚合物及光酸產生劑。經由於曝光下所產生酸之作用，在聚合物中的第三丁氧基羰基基團或第三丁基碳酸酯基團將解離，從而使聚合物具有酸性基團如羧基基團或酚系羥基基團。結果，光阻膜的曝光區域將變得立即可溶解在鹼性顯影劑之中。

大部分的慣常化學放大型光阻使用酚樹脂作為基本樹脂。若將深紫外線用於該樹脂作為曝光用的輻射，會被在樹脂中的芳香環吸收，且不能充分地達到光阻膜的較低層。基於此，在光阻膜中上層的輻射劑量較高，且在較低層的輻射劑量較低。此將導致光阻圖案剖面曲線在上層部分較薄但在下層部分較厚，使得於顯影後形成梯形形狀。該光阻膜將不能得到充分的解析度。於顯影之後形成的該梯形光阻圖案剖面曲線，在後續步驟如蝕刻步驟及離子植入步驟中將不能給予令人滿意的尺寸準確度。此外，若光阻圖案剖面曲線不是上邊與側邊幾乎呈九十度角的矩形，於乾燥蝕刻期間光阻將較快消失，使得難以控制蝕刻條件。

可經由提高光阻膜中輻射透明度，而改進光阻圖案剖面曲線。例如，基於輻射透明度之觀點，由聚甲基丙烯酸甲酯代表的(甲基)丙烯酸酯樹脂為令人高度滿意的樹脂，因為(甲基)丙烯酸酯樹脂具有對深紫外線的高透明度。例

(3)

如，日本專利申請早期公開案 No.4-226461 揭示使用一種使用丙烯酸甲酯樹脂的化學放大型光阻。

然而，此組成物由於不含芳香環而沒有充分的乾燥蝕刻抗性，雖然此組成物有優越的微製造性能。如此使得難以用彼進行高準確度的蝕刻。因此，不能提供同時具有對輻射的透明度與乾燥蝕刻抗性兩者的組成物。

作為用以改良化學放大型光阻的乾燥蝕刻抗性而不削弱對輻射透明度的方式，已知有將脂肪族環引入光阻樹脂成分中取代芳香環之方法。例如，日本專利申請早期公開案 No.7-234511 揭示使用內含脂肪族環的(甲基)丙烯酸酯樹脂之化學放大型光阻。

此光阻包含相對容易地由慣常的酸(例如乙縮醛官能基團如四氫吡喃基基團)解離之基團，及相對地難以用酸(例如第三丁基官能基團如第三丁酯基團或第三丁基碳酸酯基團)解離的基團，作為在樹脂中成分酸可解離的官能基團。帶有前者酸可解離的官能基團之樹脂成分，用作光阻時可展現卓越的基本特性，尤其是優越的敏感性及卓越的圖案剖面曲線，但作為組成物則有不良的貯存穩定性。帶有後者酸可解離的官能基團之樹脂成分，具有卓越的貯存穩定性，但展現有損傷的光阻特性如敏感性及圖案形狀。此外，在此光阻的樹脂成分中包含脂肪族環，由於樹脂拒水性會極度增加，將造成對基材不良的黏合。

當由使用化學放大型光阻而形成光阻圖案，通常於曝光之後進行熱處理，以促進酸可解離的官能基團之解離。

(4)

當改變加熱溫度，光阻圖案之線寬必然地會作某種程度改變。然而，為瞭解決最近積體電路裝置尺寸之縮小，已需要發展一種光阻使其在改變曝光之後加熱溫度時線寬僅顯示小幅的改變(特別為溫度依存性)。

此外，已知光酸產生劑會大幅地影響化學放大型光阻的功能。目前，在作高量子產率曝光時會產生酸且展現高敏感性的鎊鹽化合物，已廣泛地用作化學放大型光阻之光酸產生劑。

作為鎊鹽化合物，例如可使用苯基銻六氟銻酸鹽、苯基銻萘磺酸鹽、及環己基甲基(2-酮基環己基)銻三氟甲烷磺酸鹽。然而，大部分的此類慣常的鎊鹽化合物，不能展現令人滿意的敏感性。雖然有一些化合物可能存在相對地高敏感性，其在整體光阻性能如解析度、圖案剖面曲線、及其類似者並非必然地令人滿意的。

為了要配合在積體電路裝置微製造最近之技藝發展，已強烈地需要可應用於由深紫外線代表的短波長輻射的化學放大型光阻，且要能夠展現高的輻射透明度，及有優越的作為光阻之基本特性如敏感性、解析度、及圖案剖面曲線。

【發明內容】

本發明概要

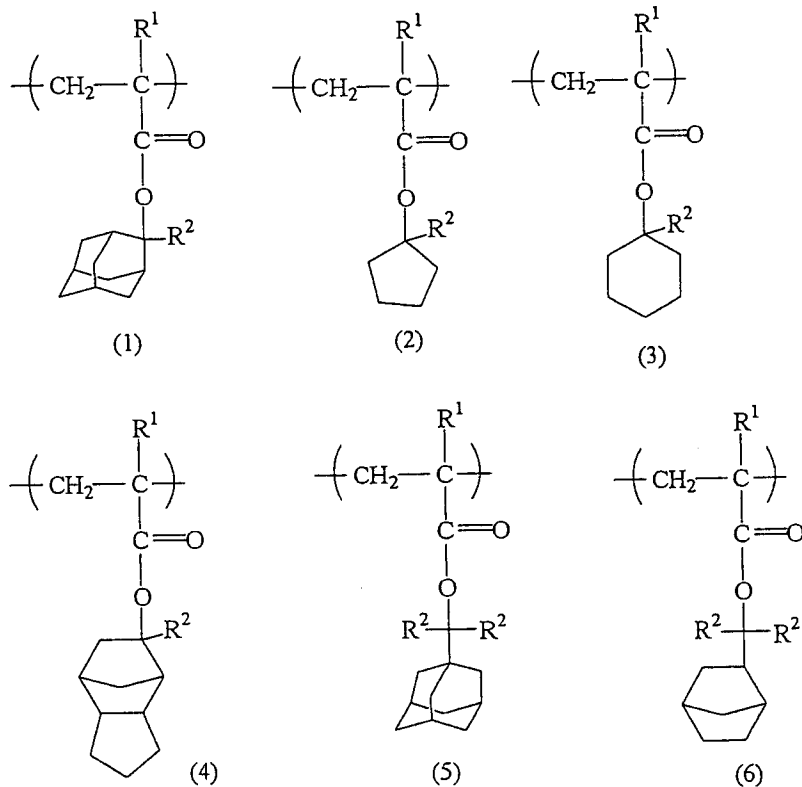
本發明目的之一在提供一種輻射敏感性樹脂組成物，其可作為化學放大型光阻而具有對輻射的高透明度且展現

(5)

優越的作為光阻之基本性質如高敏感性、解析度、乾燥蝕刻抗性、及圖案剖面曲線。

在本發明中經由一種輻射敏感性樹脂組成物可達成上述目的，該組成物包含：

(A)內含以下式(1)-(6)重複單元中至少二項的樹脂，

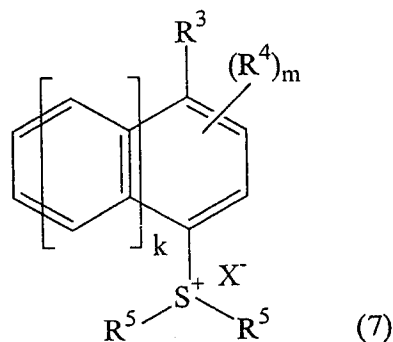


其中 R^1 代表氫原子或甲基基團且 R^2 代表經取代或未取代的帶有 1-4 個碳原子的烷基基團，二或更多個 R^2 基團可能相同或不同，其中重複單元總量佔 5-70 莫耳%，但個別重複單元含量在 1-49 莫耳%，此樹脂不溶或幾乎不溶於鹼中，但經由酸的作用可變得易溶於鹼中，及

(B)一種光酸產生劑。

在上述輻射敏感性樹脂組成物的一項較佳具體實施例之中，光酸產生劑(B)為以下式(7)之化合物，

(6)



其中 R^3 代表氫原子、羥基基團、線性或分枝的帶有 1-10 個碳原子的烷基基團、線性或分枝的帶有 1-10 個碳原子的烷氧基基團、或線性或分枝的帶有 2-11 個碳原子的烷氧基羰基基團， R^4 代表線性或分枝的帶有 1-10 個碳原子的烷基基團， R^5 個別地代表線性或分枝的帶有 1-10 個碳原子的烷基基團、經取代或未取代的苯基基團、或經取代或未取代的萘基基團、或二個 R^5 基團鍵結而形成經取代或未取代的帶有 2-10 個碳原子之二價基團， k 為 0 至 2 之整數， X^- 代表由式 $R^6C_nF_{2n}SO_3^-$ 代表之陰離子（其中 R^6 代表氟原子或經取代或未取代的單價烴基團且 n 為 1 至 10 之整數），且 m 為 1 至 10 之整數。

在上述輻射敏感性樹脂組成物的另一項較佳的具體實施例之中，將樹脂(A)與光酸產生劑(B)溶在一溶劑之中，該溶劑中包含至少一種由丙二醇單甲基醚乙酸酯、2-庚酮、及環己酮所組成的類群中所選出的化合物。

在上述輻射敏感性樹脂組成物中，樹脂(A)宜包含至少二種由式(1)-(3)的重複單元中所選出的重複單元。

在上述輻射敏感性樹脂組成物中，樹脂(A)宜包含至少一種由(1)-(3)式中選出的重複單元（其中 R^2 為甲基基團

(7)

)，與至少一種由(1)-(3)式中選出的重複單元(其中 R^2 為除了甲基金團以外的基團)。

在上述輻射敏感性樹脂組成物中，樹脂(A)宜包含至少一種其中 R^2 為甲基金團的式(6)重複單元，與至少一種由(1)-(3)式中選出的重複單元。

本發明詳細說明與較佳的具體實施例

如下將詳細敘述本發明。

成分(A)

在本發明中的成分(A)為至少內含二種由上述式(1)-(6)中選出的重複單元之樹脂，其總量為 5-70 莫耳%，但各基團用量為 1-49 莫耳%。此樹脂不溶或幾乎不溶於鹼中，但經由酸的作用可變得易溶於鹼中。此樹脂以下稱為"樹脂(A)"。

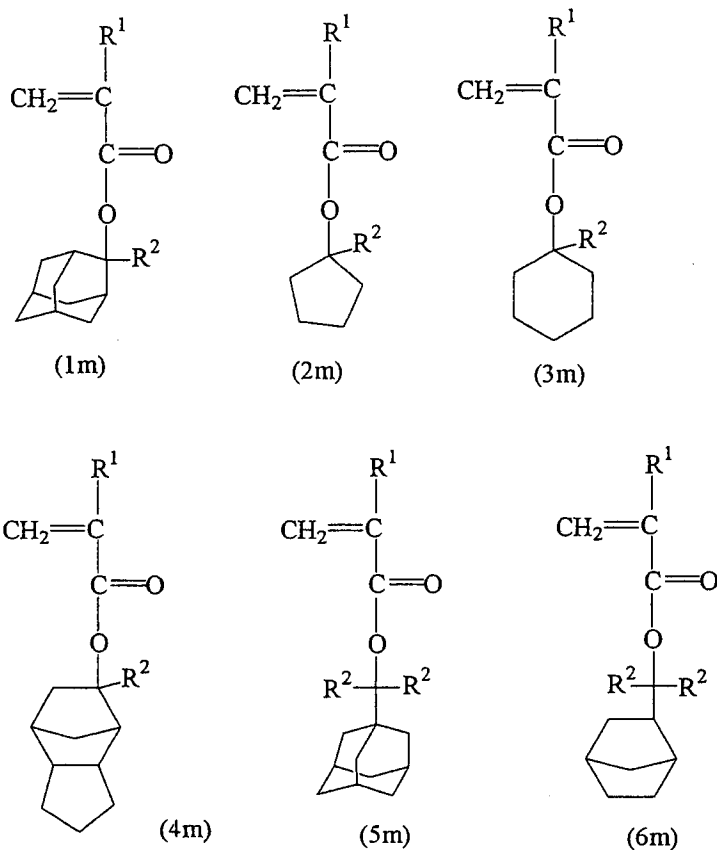
於使用由一種內含樹脂(A)的輻射敏感性樹脂組成物製成的光阻膜所形成的光阻圖案的相同鹼性顯影條件(在鹼性水溶液之中，其 pH 8-14，且更佳者 pH 9-14)之下，使用僅由樹脂(A)製作的光阻膜作顯影，若於顯影之後保持光阻膜的起始薄膜厚度之 50%或更多，該樹脂(A)之特性在本發明中稱為"不溶或幾乎不溶於鹼中"。術語"易溶於鹼中"意指失去光阻膜起始薄膜厚度的 50%或更多的一種特色。

以下式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、及(6)的重複單元，分別地指示重複單元(1)、重複單元(2)、重複單元(3)、重

(8)

複單元(4)、重複單元(5)、及重複單元(6)。

重複單元(1)-(6)為分別源自以下式(1m)至(6m)單體的單元，



其中 R^1 及 R^2 如針對式(1)-(6)的相同定義。

此類單體可個別使用或以二或更多者之組合物使用。

樹脂(A)可包含除了重複單元(1)-(6)以外的重複單元(以下稱為"其他重複單元")。

可提供其他重複單元的可聚合不飽和單體之實施例包含：

單官能單體如帶有橋聯烴骨架的(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸原冰片酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸三環癸酯、(甲基)丙烯酸四環癸酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸金剛酯、(甲基)丙烯酸-3-經基-1-

(9)

金剛酯、(甲基)丙烯酸-3,5-二羥基-1-金剛酯、(甲基)丙烯酸-3-酮基-1-金剛酯、及(甲基)丙烯酸金剛烷基甲酯；其帶有不飽和羧酸的橋聯烴骨架之內含羧基基團的酯類如(甲基)丙烯酸羧基原冰片酯、(甲基)丙烯酸羧基三環癸酯、及(甲基)丙烯酸羧基四環癸酯；不帶有橋聯烴骨架的(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基丙酯、(甲基)丙烯酸-1-甲基丙酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸-2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸環丙酯、(甲基)丙烯酸環戊酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸-4-甲氧基環己酯、(甲基)丙烯酸-2-環戊氧基羰基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-環己氧基羰基乙酯、及(甲基)丙烯酸-2-(4-甲氧基環己基)氧基羰基乙酯； α -羥基甲基丙烯酸酯如 α -羥基甲基丙烯酸甲酯、 α -羥基甲基丙烯酸乙酯、 α -羥基甲基丙烯酸正丙酯、及 α -羥基甲基丙烯酸正丁酯；不飽和腈化合物如(甲基)丙烯腈、 α -氯丙烯腈、巴豆腈、順丁烯二腈、反丁烯二腈、中康腈、蒸餾檸檬酸腈、及分解烏頭腈；不飽和醯胺化合物如(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、巴豆醯胺、順丁烯二醯胺、反丁烯二醯胺、中康醯胺、蒸餾檸檬醯胺、及分解烏頭醯胺；其他內含氮的乙烯基化合物如N-(甲基)丙烯醯基嗎福啉、N-乙烯基- ϵ -己內醯胺、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶、及乙烯基咪唑；不飽和羧酸(酐)如(甲基)丙烯酸、巴豆

(10)

酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、反丁烯二酸、分解烏頭酸、分解烏頭酸酐、蒸餾檸檬酸、蒸餾檸檬酸酐、及甲基反丁烯二酸；不帶有橋聯烴骨架的不飽和羧酸之內含羧基基團的酯類如(甲基)丙烯酸-2-羧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羧基丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羧基丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羧基丁酯、及(甲基)丙烯酸-4-羧基環己酯；及帶有酸可解離基團的(甲基)丙烯酸醯基氧基內酯化合物如 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -甲氧羰基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -乙氧羰基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -正丙氧基羰基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -異丙氧基羰基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -正丁氧基羰基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -(2-甲基丙氧基)羰基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -(1-甲基丙氧基)羰基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -第三丁氧基羰基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -環己氧基羰基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -(4-第三丁基環己氧基)羰基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -苯氧基羰基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -(1-乙氧基乙氧基)羰基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -(1-環己氧基乙氧基)羰基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -第三丁氧基羰基甲氧羰基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -四氫呋喃甲醯基氧基羰基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -四氫吡喃基氧基羰基- γ -丁內酯、 α -甲氧羰基- β -(甲基)丙烯酸醯基氧基- γ -丁內

(11)

酯、 α -乙氧羰基- β -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、 α -正丙氧基羰基- β -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、 α -異丙氧基羰基- β -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、 α -正丁氧基羰基- β -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、 α -(2-甲基丙氧基)羰基- β -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、 α -(1-甲基丙氧基)羰基- β -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、 α -第三丁氧基羰基- β -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、 α -環己氧基羰基- β -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、 α -(4-第三丁基環己氧基)羰基- β -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、 α -苯氧基羰基- β -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、 α -(1-乙氧基乙氧基)羰基- β -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、 α -(1-環己氧基乙氧基)羰基- β -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、 α -第三丁氧基羰基甲氧羰基- β -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、 α -四氫呋喃甲醯基氧基羰基- β -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、 α -四氫吡喃基氧基羰基- β -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、及 β -(甲基)丙烯醯基氧基- β -甲基- δ -戊內酯；

及不帶有酸可解離基團的(甲基)丙烯醯基氧基內酯化合物如 α -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、 β -(甲基)丙烯醯基氧基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯醯基氧基- β -氟- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯醯基氧基- β -羥基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯醯基氧基- β -甲基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯醯基氧基- β -乙基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯醯基氧基- β -二甲基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯醯基氧基- β -甲氧

基- γ -丁內酯、 α -氟- β -(甲基)丙烯酸醯基氧基- γ -丁內酯、 α -羥基- β -(甲基)丙烯酸醯基氧基- γ -丁內酯、 α -甲基- β -(甲基)丙烯酸醯基氧基- γ -丁內酯、 α -乙基- β -(甲基)丙烯酸醯基氧基- γ -丁內酯、 α, α -二甲基- β -(甲基)丙烯酸醯基氧基- γ -丁內酯、 α -甲氧基- β -(甲基)丙烯酸醯基氧基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯酸醯基氧基- δ -戊內酯、 β -(甲基)丙烯酸醯基氧基- δ -戊內酯、 δ -(甲基)丙烯酸醯基氧基- γ -戊內酯、 δ -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β -甲基- γ -戊內酯、 δ -(甲基)丙烯酸醯基氧基- β, β -二甲基- γ -戊內酯、2-(甲基)丙烯酸醯基氧基-5-酮基-4-氧雜三環[4.2.1.0^{3,7}]壬烷、2-(甲基)丙烯酸醯基氧基-9-甲氧基羰基-5-酮基-4-氧雜三環-[4.2.1.0^{3,7}]壬烷、4-(甲基)丙烯酸醯基氧基-7-酮基-6-氧雜雙環[3.2.1]辛烷、4-(甲基)丙烯酸醯基氧基-2-甲氧基羰基-7-酮基-6-氧雜雙環-[3.2.1]-辛烷、及 8(9)-(甲基)丙烯酸醯基氧基-3-酮基-4-氧雜三環[5.2.1.0^{2,4}]癸烷、及多官能基單體如帶有橋聯烴骨架的多官能基單體如二(甲基)丙烯酸-1,2-金剛烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,3-金剛烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,4-金剛烷二醇酯、及二(甲基)丙烯酸三環癸基二羥甲醇酯；及

不帶有橋聯烴骨架的多官能基單體如二(甲基)丙烯酸亞甲基二酯、二(甲基)丙烯酸乙二酯、二(甲基)丙烯酸丙二酯、二(甲基)丙烯酸-1,6-己二酯、二(甲基)丙烯酸-2,5-二甲基-2,5-己二酯、二(甲基)丙烯酸-1,8-辛烷二酯、二(甲基)丙烯酸-1,9-壬二酯、二(甲基)丙烯酸-1,4-雙(2-羥丙

(13)

基)苯酯、及二(甲基)丙烯酸-1,3-雙(2-羥丙基)苯酯。

在此類提供其他重複單元的可聚合的不飽和單體之中，較佳者為帶有橋聯烴骨架的(甲基)丙烯酸酯及其類似者。

更佳的可聚合的不飽和單體之實施例包含(甲基)丙烯酸-3-羥基-1-金剛酯、(甲基)丙烯酸-3,5-二羥基-1-金剛酯、(甲基)丙烯酸-3-酮基-1-金剛酯、2-(甲基)丙烯醯基氧基-5-酮基-4-氧雜三環[4.2.1.0^{3,7}]壬烷、2-(甲基)丙烯醯基氧基-9-甲氧羰基-5-酮基-4-氧雜三環-[4.2.1.0^{3,7}]壬烷、4-(甲基)丙烯醯基氧基-7-酮基-6-氧雜雙環[3.2.1]辛烷、4-(甲基)丙烯醯基氧基-2-甲氧羰基-7-酮基-6-氧雜雙環-[3.2.1]辛烷，及 8(9)-(甲基)丙烯醯基氧基-3-酮基-4-氧雜三環[5.2.1.0^{2,6}]-癸烷。

在樹脂(A)中，此類其他重複單元可能個別存在或以二或更多者之組合物存在。

在樹脂(A)中，選自重複單元(1)-(6)的至少二種重複單元之各重複單元的含量宜在 1-49 莫耳%，且形成此樹脂的所有重複單元之總量宜在 3-40 莫耳%。形成此樹脂的所有重複單元的總量之重複單元(1)-(6)的總合，宜在 5-70 莫耳%。若重複單元(1)-(6)的含量少於 5 莫耳%，不僅於顯影期間不能得到充分的對比，且解析度變得不良，而將造成顯影缺陷。另一方面，若含量超過 70 莫耳%，雖然可改進顯影溶液對比，但將大幅地損害顯影能力及敏感性。

其他重複單元之含量通常 95 莫耳%或更低，且宜在

(14)

80 莫耳或更低。

作為由重複單元 (1)-(6) 中選出的重複單元之較佳組合物，可使用

一種重複單元 (1) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{H}_3$) 與重複單元 (1) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$) 之組合物、

一種重複單元 (1) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$) 與重複單元 (2) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$) 之組合物、

一種重複單元 (1) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$) 與重複單元 (2) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$) 之組合物、

一種重複單元 (1) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$) 與重複單元 (2) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{C}_4\text{H}_9$) 之組合物、

一種重複單元 (1) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$) 與重複單元 (3) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$) 之組合物、

一種重複單元 (1) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$) 與重複單元 (3) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$) 之組合物、

一種重複單元 (1) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$) 與重複單元 (4) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$) 之組合物、

一種重複單元 (1) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$) 與重複單元 (4) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$) 之組合物、

一種重複單元 (1) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$) 與重複單元 (5) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$) 之組合物、

一種重複單元 (1) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$) 與重複單元 (6) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$) 之組合物、

一種重複單元 (1) (R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$) 與重複單元

(15)

(2)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(2)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(2)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₄H₉)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(3)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(3)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(2)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(2)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(2)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(2)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(16)

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (2)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (3)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (3)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元 (3)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (3)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (4)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元 (4)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (4)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (4)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(2)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (4)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (1)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(17)

(4)(R¹: -H, R²: -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(2)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(2)(R¹: -H, R²: -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(3)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(3)(R¹: -H, R²: -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(4)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(4)(R¹: -H, R²: -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(5)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(6)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -C₂H₅)與重複單元

(2)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -C₂H₅)與重複單元

(2)(R¹: -H, R²: -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -C₂H₅)與重複單元

(3)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -C₂H₅)與重複單元

(18)

(3)(R^1 : -H , R^2 : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元 (1)(R^1 : -H , R^2 : -C₂H₅)與重複單元

(4)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (1)(R^1 : -H , R^2 : -C₂H₅)與重複單元

(4)(R^1 : -H , R^2 : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元 (1)(R^1 : -H , R^2 : -C₂H₅)與重複單元

(5)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (1)(R^1 : -H , R^2 : -C₂H₅)與重複單元

(6)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (2)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)與重複單元

(4)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (2)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)與重複單元 (4)(R^1 : -H , R^2 : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元 (2)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)與重複單元

(5)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (2)(R^1 : -H , R^2 : -C₂H₅)與重複單元

(6)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (3)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)與重複單元

(4)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (3)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)與重複單元

(4)(R^1 : -H , R^2 : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元 (3)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)與重複單元

(5)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (3)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)與重複單元

(19)

(6)(R¹: -H, R²: -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(4)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(5)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(6)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹: -H, R²: -C₂H₅)與重複單元

(5)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹: -H, R²: -C₂H₅)與重複單元

(6)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(5)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(6)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(1)(R¹: -CH₃, R²: -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(2)(R¹: -CH₃, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(2)(R¹: -CH₃, R²: -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(3)(R¹: -CH₃, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(3)(R¹: -CH₃, R²: -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(20)

(3)(R^1 : $-CH_3$, R^2 : $-CH_3$)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : $-H$, R^2 : $-CH_3$)與重複單元

(4)(R^1 : $-CH_3$, R^2 : $-C_2H_5$)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : $-H$, R^2 : $-CH_3$)與重複單元

(5)(R^1 : $-CH_3$, R^2 : $-CH_3$)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : $-H$, R^2 : $-CH_3$)與重複單元

(6)(R^1 : $-CH_3$, R^2 : $-CH_3$)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : $-H$, R^2 : $-C_2H_5$)與重複單元

(2)(R^1 : $-CH_3$, R^2 : $-CH_3$)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : $-H$, R^2 : $-C_2H_5$)與重複單元

(2)(R^1 : $-CH_3$, R^2 : $-C_2H_5$)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : $-H$, R^2 : $-C_2H_5$)與重複單元

(3)(R^1 : $-CH_3$, R^2 : $-CH_3$)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : $-H$, R^2 : $-C_2H_5$)與重複單元

(3)(R^1 : $-CH_3$, R^2 : $-C_2H_5$)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : $-H$, R^2 : $-C_2H_5$)與重複單元

(4)(R^1 : $-CH_3$, R^2 : $-CH_3$)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : $-H$, R^2 : $-C_2H_5$)與重複單元

(4)(R^1 : $-CH_3$, R^2 : $-C_2H_5$)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : $-H$, R^2 : $-C_2H_5$)與重複單元

(5)(R^1 : $-CH_3$, R^2 : $-CH_3$)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : $-H$, R^2 : $-C_2H_5$)與重複單元

(6)(R^1 : $-CH_3$, R^2 : $-CH_3$)之組合物、

一種重複單元(2)(R^1 : $-H$, R^2 : $-CH_3$)與重複單元

(21)

(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(2)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(2)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(2)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(3)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(3)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(3)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(3)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)與重複單元

(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)與重複單元

(22)

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(1)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(2)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(2)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(2)(R¹ : -H , R² : -C₄H₉)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(3)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(3)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(4)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(4)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(23)

(2)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(2)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元 (1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(3)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(3)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元 (1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(4)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(4)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元 (1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(6)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (2)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(4)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (2)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(4)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (2)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (2)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (3)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(24)

(4)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(3)(R^1 : -CH₃ , R^2 : -CH₃)與重複單元

(2)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(3)(R^1 : -CH₃ , R^2 : -CH₃)與重複單元

(5)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(3)(R^1 : -CH₃ , R^2 : -CH₃)與重複單元

(6)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R^1 : -CH₃ , R^2 : -CH₃)與重複單元

(4)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R^1 : -CH₃ , R^2 : -CH₃)與重複單元

(5)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R^1 : -CH₃ , R^2 : -CH₃)與重複單元

(6)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R^1 : -CH₃ , R^2 : -C₂H₅)與重複單元

(5)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R^1 : -CH₃ , R^2 : -C₂H₅ 及重複單元

(6)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(5)(R^1 : -CH₃ , R^2 : -CH₃)與重複單元

(6)(R^1 : -H , R^2 : -CH₃)之組合物。

在此類之中，作為特別較佳的重複單元之組合物，可提出

一種重複單元(1)(R^1 : -CH₃ , R^2 : -CH₃)與重複單元

(1)(R^1 : -CH₃ , R^2 : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : -CH₃ , R^2 : -CH₃)與重複單元

(25)

(2)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(3)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(2)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(3)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(2)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(2)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(3)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(3)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(26)

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(1)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(2)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(3)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(4)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(5)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)與重複單元

(27)

(2)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (5)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)與重複單元

(3)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元 (5)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)與重複單元

(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (5)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)與重複單元

(6)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (3)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (3)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (4)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (4)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (4)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (4)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)與重複單元

(6)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元 (5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(28)

(6)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(1)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(2)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(3)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(4)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -H , R² : -CH₃)與重複單元

(6)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)與重複單元

(2)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(3)(R¹ : -H , R² : -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(5)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹ : -CH₃ , R² : -C₂H₅)與重複單元

(6)(R¹ : -H , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(2)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(5)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)之組合物、

一種重複單元(2)(R¹ : -CH₃ , R² : -CH₃)與重複單元

(29)

(6)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(3)(R¹: -CH₃, R²: -CH₃)與重複單元

(5)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(3)(R¹: -CH₃, R²: -CH₃)與重複單元

(6)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹: -CH₃, R²: -CH₃)與重複單元

(5)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹: -CH₃, R²: -CH₃)與重複單元

(6)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹: -CH₃, R²: -C₂H₅)與重複單元

(5)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(4)(R¹: -CH₃, R²: -C₂H₅)與重複單元

(6)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(5)(R¹: -CH₃, R²: -CH₃)與重複單元

(6)(R¹: -H, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(1)(R¹: -CH₃, R²: -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(2)(R¹: -CH₃, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(3)(R¹: -CH₃, R²: -C₂H₅)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(4)(R¹: -CH₃, R²: -CH₃)之組合物、

一種重複單元(1)(R¹: -H, R²: -CH₃)與重複單元

(30)

(5)(R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : $-\text{H}$, R^2 : $-\text{CH}_3$)與重複單元

(6)(R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : $-\text{H}$, R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$)與重複單元

(2)(R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : $-\text{H}$, R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$)與重複單元

(3)(R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : $-\text{H}$, R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$)與重複單元

(5)(R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$)之組合物、

一種重複單元(1)(R^1 : $-\text{H}$, R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$)與重複單元

(6)(R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$)之組合物、

一種重複單元(2)(R^1 : $-\text{H}$, R^2 : $-\text{CH}_3$)與重複單元

(5)(R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$)之組合物、

一種重複單元(2)(R^1 : $-\text{H}$, R^2 : $-\text{CH}_3$)與重複單元

(6)(R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$)之組合物、

一種重複單元(3)(R^1 : $-\text{H}$, R^2 : $-\text{CH}_3$)與重複單元

(5)(R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$)之組合物、

一種重複單元(3)(R^1 : $-\text{H}$, R^2 : $-\text{CH}_3$)與重複單元

(6)(R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$)之組合物、

一種重複單元(4)(R^1 : $-\text{H}$, R^2 : $-\text{CH}_3$)與重複單元

(5)(R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$)之組合物、

一種重複單元(4)(R^1 : $-\text{H}$, R^2 : $-\text{CH}_3$)與重複單元

(6)(R^1 : $-\text{CH}_3$, R^2 : $-\text{CH}_3$)之組合物、

一種重複單元(4)(R^1 : $-\text{H}$, R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$)與重複單元

(31)

(5)(R^1 : $-CH_3$, R^2 : $-CH_3$)之組合物、

一種重複單元(4)(R^1 : $-H$, R^2 : $-C_2H_5$)與重複單元

(6)(R^1 : $-CH_3$, R^2 : $-CH_3$)之組合物、

一種重複單元(5)(R^1 : $-H$, R^2 : $-CH_3$)與重複單元(6)(R^1 : $-CH_3$, R^2 : $-CH_3$)。

樹脂(A)為帶有至少二種由上述式(1)-(6)重複單元中所選出的重複單元之聚合物，且較佳為帶有至少二種由上述式(1)至(3)重複單元中所選出的重複單元之聚合物。

樹脂(A)另一較佳的實施例為帶有至少一種由上述式(6)重複單元中所選出的重複單元(其中 R^2 為甲基基團)，與至少一種由上述式(1)至(3)重複單元中所選出的重複單元之聚合物。

樹脂(A)更佳的實施例為帶有至少一種由上述式(1)至(3)重複單元中所選出的重複單元(其中 R^2 為甲基基團)，與至少一種由上述式(1)至(3)重複單元中所選出的重複單元(其中 R^2 為經取代或未取代的帶有 2-4 個碳原子之烷基基團)之聚合物。

由凝膠滲透層析法(GPC)所測定的，以聚苯乙烯為基準的樹脂(A)之重量平均分子量(以下稱為"MW")，通常在 3,000-30,000，較佳者在 5,000-30,000，且再更佳者在 5,000-20,000。若樹脂(A)之 MW 少於 3,000，生成的光阻之耐熱性可能會降低。若 Mw 超過 30,000，生成的光阻之顯影能力可能會降低。

樹脂(A)的 Mw 對由凝膠滲透層析法(GPC)測定的苯乙

(32)

烯為基準的數目平均分子量(以下稱為" M_n ")之比例(MW/M_n)，通常在 1-5，且宜在 1-3。

製備樹脂(A)的方法，可在適合的溶劑中，在鏈轉移劑的存在下，將對應於形成所需要分子組成物的重複單元之可聚合的不飽和單體作聚合，如需要可使用自由基聚合起始劑如過氧化氫、二烷基過氧化物，二醯基過氧化物、或偶氮基化合物。

用於單體聚合的溶劑之實施例包含烷類如正戊烷、正己烷、正庚烷、辛烷、正壬烷，及正癸烷；環烷類如環己烷、環庚烷、環辛烷、萘烷、及原冰片烷；芳香族烴類如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、及異丙苯；鹵化烴類如氯丁烷、溴己烷、二氯乙烷、六亞甲基二溴化物、及氯苯；飽和羧酸酯類如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、及丙酸甲酯；及醚類如四氫呋喃、二甲氧基乙烷、及二乙氧基乙烷。此類溶劑可個別使用或合併二或更多者而使用。

聚合溫度通常在 40-120°C，且宜在 50-90°C。反應時間通常在 1-48 小時，且宜在 1-24 小時。

宜使樹脂(A)含有幾乎不含雜質如鹵素及金屬。雜質含量愈少，則有愈佳的敏感性、解析度、加工穩定性、及光阻圖案剖面曲線。樹脂(A)的純化例如可經使用化學純化方法如用水清洗或液體-液體萃取，或合併化學純化方法與物理純化方法如超過濾或離心。

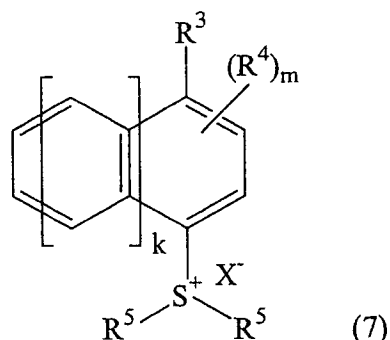
本發明中，樹脂(A)可個別使用或合併二或更多者而使用。

成分 (B)

本發明的成分 (B) 為在曝光下會產生酸光酸產生劑 (以下稱為 "酸產生劑 (B)")。

酸產生劑 (B) 將導致在樹脂 (A) 中酸可解離的基團經由於曝光下所產生酸之作用而解離。結果，光阻膜的曝光區域將變得立即可溶解在鹼性顯影劑之中，從而形成正色調光阻圖案。

本發明的酸產生劑 (B) 宜包含由下式 (7) 代表的化合物 (以下稱為 "酸產生劑 (B*)")。



其中 R^3 代表氫原子、羥基基團、線性或分枝的帶有 1-10 個碳原子的烷基基團、線性或分枝的帶有 1-10 個碳原子的烷氧基基團、或線性或分枝的帶有 2-11 個碳原子的烷氧基羰基基團， R^4 代表線性或分枝的帶有 1-10 個碳原子的烷基基團， R^5 個別地代表線性或分枝的帶有 1-10 個碳原子的烷基基團、經取代或未取代的苯基基團、或經取代或未取代的萘基基團，或二個 R^5 基團鍵結而形成經取代或未取代的帶有 2-10 個碳原子之二價基團， k 為 0 至 2 之整數， X^- 代表由式 $R^6C_nF_{2n}SO_3^-$ 代表之陰離子 (其中 R^6

(34)

代表氟原子或經取代或未取代的單價烴基團且 n 為 1 至 10 之整數)，且 m 為 1 至 10 之整數。

在式 (7) 中 R^3 、 R^4 、或 R^5 之線性的或分枝的帶有 1-10 個碳原子的烷基基團之實施例包含甲基基團、乙基基團、正丙基基團、異丙基基團、正丁基、2-甲基丙基基團、1-甲基丙基基團、第三丁基、正戊基基團、新戊基基團、正己基基團、正庚基基團、正辛基基團、2-乙基己基基團、正壬基基團、及正癸基基團。

在此類烷基基團之中，較佳者為甲基基團、乙基基團、正丁基、第三丁基、及其類似者。

由 R^3 代表之線性或分枝的帶有 1-10 個碳原子的烷氧基基團之實施例包含甲氧基基團、乙氧基基團、正丙氧基基團、異丙氧基基團、正丁氧基基團、2-甲基丙氧基基團、1-甲基丙氧基基團、第三丁氧基基團、正戊氧基基團、新戊氧基基團、正己氧基基團、正庚基氧基基團、正辛氧基基團、2-乙基己氧基基團、正壬氧基基團、及正癸氧基基團。

在此類烷氧基基團之中，較佳者為甲氧基基團、乙氧基基團、正丁氧基基團、及其類似者。

由 R^3 代表之線性或分枝的帶有 2-11 個碳原子的烷氧基羰基基團之實施例包含甲氧羰基基團、乙氧羰基基團、正丙氧基羰基基團、異丙氧基羰基基團、正丁氧基羰基基團、2-甲基丙氧基羰基基團、1-甲基丙氧基羰基基團、第三丁氧基羰基基團、正戊氧基羰基基團、新戊氧基羰基基

(35)

團、正己氧基羰基基團、正庚基氧基羰基基團；正辛氧基羰基基團、2-乙基己氧基羰基基團正壬氧基羰基基團、及正癸氧基羰基基團。

在此類烷氧基羰基基團之中，較佳者為甲氧基羰基基團、乙氧基羰基基團、正丁氧基羰基基團、及其類似者。

針對在式(7)中 R^3 的較佳基團為氫原子、羥基基團、甲氧基基團、乙氧基基團、正丁氧基基團、及其類似者。

針對在式(7)中 R^4 的較佳基團為甲基基團、乙基基團、第三丁基、及其類似者。

m 較佳者為 0 至 2 之整數。

針對在式(7)中經取代或未取代的苯基基團 R^5 之實施例包含苯基基團、經以帶有 1-10 個碳原子的線性、分枝、或環型烷基基團所取代的苯基基團如鄰-甲苯基基團、間-甲苯基基團、對-甲苯基基團、2,3-二甲基苯基基團、2,4-二甲基苯基基團、2,5-二甲基苯基基團、2,6-二甲基苯基基團、3,4-二甲基苯基基團、3,5-二甲基苯基基團、2,4,6-三甲基苯基基團、4-乙基苯基基團、4-第三丁基苯基基團、及 4-環己基苯基基團；及在苯基基團上或經烷基取代的苯基基團上將一或更多個氫原子取代為一或更多如下基團而得到的基團：羥基基團、羧基基團、氰基基團、硝基基團、烷氧基基團、烷氧基烷基基團、烷氧基羰基基團、及烷氧基羰基氧基基團。

作為針對苯基基團或經烷基取代的苯基基團上之取代基的烷氧基基團之實施例，包含線性、分枝、或環型帶有

1-20 個碳原子的烷氧基基團如甲氧基基團、乙氧基基團、正丙氧基基團、異丙氧基基團、正丁氧基基團、2-甲基丙氧基基團、1-甲基丙氧基基團、第三丁氧基基團、環戊氧基基團、及環己氧基基團。

烷氧基烷基基團之實施例包含線性、分枝、或環型帶有 2-21 個碳原子的烷氧基烷基基團，如甲氧基甲基基團、乙氧基甲基基團、1-甲氧基乙基基團、2-甲氧基乙基基團、1-乙氧基乙基基團、及 2-乙氧基乙基基團。

烷氧基羰基基團之實施例包含線性、分枝、或環型帶有 2-21 個碳原子的烷氧基羰基基團，如甲氧羰基基團、乙氧羰基基團、正丙氧基羰基基團、異丙氧基羰基基團、正丁氧基羰基基團、2-甲基丙氧基羰基基團、1-甲基丙氧基羰基基團、第三丁氧基羰基基團、環戊氧基羰基基團、及環己氧基羰基基團。

烷氧基羰基氧基基團之實施例包含線性、分枝、或環型帶有 2-21 個碳原子的烷氧基羰基氧基基團，如甲氧羰基氧基基團、乙氧羰基氧基基團、正丙氧基羰基氧基基團、異丙氧基羰基氧基基團、正丁氧基羰基氧基基團、第三丁氧基羰基氧基基團、環戊氧基羰基基團、及環己氧基羰基基團。

可帶有在式(7)中由 R^5 代表的取代基之較佳的苯基基團為苯基基團、4-環己基苯基基團、4-第三丁基苯基基團、4-甲氧基苯基基團、4-第三丁氧基苯基基團、及其類似者。

(37)

針對 R^5 的經取代或未取代的萘基基團之實施例，包括經取代或未取代的帶有線性、分枝、或環型帶有 1-10 個碳原子的烷基基團之萘基基團，如萘基基團、1-萘基基團、2-甲基-1-萘基基團、3-甲基-1-萘基基團、4-甲基-1-萘基基團、5-甲基-1-萘基基團、6-甲基-1-萘基基團、7-甲基-1-萘基基團、8-甲基-1-萘基基團、2,3-二甲基-1-萘基基團、2,4-二甲基-1-萘基基團、2,5-二甲基-1-萘基基團、2,6-二甲基-1-萘基基團、2,7-二甲基-1-萘基基團、2,8-二甲基-1-萘基基團、3,4-二甲基-1-萘基基團、3,5-二甲基-1-萘基基團、3,6-二甲基-1-萘基基團、3,7-二甲基-1-萘基基團、3,8-二甲基-1-萘基基團、4,5-二甲基-1-萘基基團、5,8-二甲基-1-萘基基團、4-乙基-1-萘基基團、2-萘基基團、1-甲基-2-萘基基團、3-甲基-2-萘基基團、及 4-甲基-2-萘基基團；與在萘基基團或經烷基取代的萘基基團上將一或更多氫原子進一步取代為如下基團而得到的基團：經基基團、羧基基團、氰基基團、硝基基團、烷氧基基團、烷氧基烷基基團、烷氧基羰基基團、或烷氧基羰基氧基基團。

作為烷氧基基團之實施例，可提出烷氧基烷基基團、烷氧基羰基基團、及烷氧基羰基氧基基團其取代基，基團說明用於苯基基團及經烷基取代的苯基基團。

作為帶有在式(5)中由 R^5 代表的取代基之萘基基團，宜為 1-萘基基團、1-(4-甲氧基萘基)基團、1-(4-乙氧基萘基)基團、1-(4-正丁氧基萘基)基團、及其類似者。

(38)

作為由二個 R^5 基團形成的帶有 2-10 個碳原子之之實施例，宜為由 5 或 6 員環與在式 (7) 中的硫原子合併所形成的二價基團，特別較佳者為 5 員環 (即四氫噻吩環)。

作為用於上述二價基團中取代基之實施例，可提出先前提及用於苯基基團及經烷基取代的苯基基團之基團，如經基基團、羧基基團、氰基基團、硝基基團、烷氧基基團、烷氧基烷基基團、烷氧基羰基基團、及烷氧基羰基氧基基團。

作為在式 (7) 中的基團 R^5 ，宜為甲基基團、乙基基團、苯基基團、4-甲氧基苯基基團、及 1-萘基基團、及帶有由二個 R^5 基團與硫原子所形成的四氫噻吩環結構之二價基團，及其類似者。

在式 (7) 中在陰離子 $R^6 C_n F_{2n} S O_3^-$ 中由 X^- 代表的 $C_n F_{2n}$ -基團，為全氟伸烷基基團，其中伸烷基基團可為線性或分枝的且 n 宜為 2、4、或 8。作為 (其中可帶有由 R^6 代表的取代基之) 帶有 1-12 個碳原子的經基團，宜為帶有 1-12 個碳原子的烷基基團、帶有 3-12 個碳原子的環烷基基團，或帶有 12 或更少碳原子的橋脂環族經基團。作為特定實施例，可提出甲基基團、乙基基團、正丙基基團、異丙基基團、正丁基、2-甲基丙基基團、1-甲基丙基基團、第三丁基、正戊基基團、新戊基基團、正己基基團、環己基基團、正庚基基團、正辛基基團、2-乙基己基基團、正壬基基團、正癸基基團、原冰片基基團、經基原冰片基基團、及金剛烷基基團。

(39)

酸產生劑(B*)之特定實施例包含：

苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、苯基銻九氟正丁烷磺酸鹽、
苯基銻全氟正辛烷磺酸鹽、苯基銻-2-雙環[2.2.1]庚-2-基-
1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、三-第三丁基苯基銻三氟甲烷磺
酸鹽、三-第三丁基苯基銻九氟正丁烷磺酸鹽、三-第三丁
基苯基銻全氟正辛烷磺酸鹽、三-第三丁基苯基銻-2-雙環
[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、4-環己基苯基聯
苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、4-環己基苯基-聯苯基銻九氟正
丁烷磺酸鹽、4-環己基苯基-聯苯基銻全氟正辛烷磺酸鹽
、4-環己基苯基-聯苯基銻-2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-
四氟乙烷磺酸鹽、1-萘基二甲基銻三氟甲烷磺酸鹽、1-萘
基二甲基銻九氟正丁烷磺酸鹽、1-萘基二甲基銻全氟正辛
烷磺酸鹽、1-萘基二甲基銻三氟甲烷磺酸鹽、2-雙環
(2.2.1)庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-萘基二乙基銻
三氟甲烷磺酸鹽、1-萘基二乙基銻九氟正丁烷磺酸鹽、1-
萘基二乙基銻全氟正辛烷磺酸鹽、1-萘基二乙基銻-2-雙
環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-(4-羥基萘基
)二甲基銻三氟甲烷磺酸鹽、1-(4-羥基萘基)二甲基銻九氟
正丁烷磺酸鹽、1-(4-羥基萘基)二甲基銻全氟正辛烷磺酸
鹽、1-(4-羥基萘基)二甲基銻-2-雙環[2.2.1]庚-2-基-
1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-(4-羥基萘基)二乙基銻三氟甲
烷磺酸鹽、1-(4-羥基萘基)二乙基銻九氟正丁烷磺酸鹽、
1-(4-羥基萘基)二乙基銻全氟正辛烷磺酸鹽、1-(4-羥基萘
基)二乙基銻-2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸

鹽、1-(4-甲基萘基)二甲基銻三氟甲烷磺酸鹽、1-(4-甲基萘基)二甲基銻九氟正丁烷磺酸鹽、1-(4-甲基萘基)二甲基銻全氟正辛烷磺酸鹽、1-(4-甲基萘基)二甲基銻-2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-(4-甲基萘基)二乙基銻三氟甲烷磺酸鹽、1-(4-甲基萘基)二乙基銻九氟正丁烷磺酸鹽、1-(4-甲基萘基)二乙基銻全氟正辛烷磺酸鹽、1-(4-甲基萘基)二乙基銻-2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-(4-氟基萘基)二甲基銻三氟甲烷磺酸鹽、1-(4-氟基萘基)二甲基銻九氟正丁烷磺酸鹽、1-(4-氟基萘基)二甲基銻全氟正辛烷磺酸鹽、1-(4-氟基萘基)二甲基銻-2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-(4-氟基萘基)二乙基銻三氟甲烷磺酸鹽、1-(4-氟基萘基)二乙基銻九氟正丁烷磺酸鹽、1-(4-氟基萘基)二乙基銻全氟正辛烷磺酸鹽、1-(4-氟基萘基)二乙基銻-2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-(4-硝基萘基)二甲基銻三氟甲烷磺酸鹽、1-(4-硝基萘基)二甲基銻九氟正丁烷磺酸鹽、1-(4-硝基萘基)二甲基銻全氟正辛烷磺酸鹽、1-(4-硝基萘基)二甲基銻-2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-(4-硝基萘基)二甲基銻三氟甲烷磺酸鹽、1-(4-硝基萘基)二甲基銻九氟正丁烷磺酸鹽、1-(4-硝基萘基)二甲基銻全氟正辛烷磺酸鹽、1-(4-硝基萘基)二甲基銻-2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸鹽、1-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)四氫噻吩鎘九氟正丁烷磺

(41)

酸鹽、1-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)四氫噻吩鎘全氟正辛烷磺酸鹽、1-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)四氫噻吩鎘 2-(雙環 [2.2.1]庚-2-基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-(4-甲氧基萘基)四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸鹽、1-(4-甲氧基萘基)四氫噻吩鎘九氟正丁烷磺酸鹽、1-(4-甲氧基萘基)四氫噻吩鎘全氟正辛烷磺酸鹽、1-(4-甲氧基萘基)四氫噻吩鎘 2-(雙環 [2.2.1]庚-2-基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-(4-乙氧基萘基)四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸鹽、1-(4-乙氧基萘基)四氫噻吩鎘九氟正丁烷磺酸鹽、1-(4-乙氧基萘基)四氫噻吩鎘全氟正辛烷磺酸鹽、1-(4-乙氧基萘基)四氫噻吩鎘 2-(雙環 [2.2.1]庚-2-基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-(4-正丁氧基萘基)四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸鹽、1-(4-正丁氧基萘基)四氫噻吩鎘九氟正丁烷磺酸鹽、1-(4-正丁氧基萘基)四氫噻吩鎘全氟正辛烷磺酸鹽、及 1-(4-正丁氧基萘基)四氫噻吩鎘 2-(雙環 [2.2.1]庚-2-基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽。

在此類酸產生劑(B*)之中，較佳者為苯基鎘九氟正丁烷磺酸鹽、三-第三丁基苯基鎘九氟正丁烷磺酸鹽、4-環己基苯基-聯苯基鎘九氟正丁烷磺酸鹽、苯基鎘全氟正辛烷磺酸鹽、苯基鎘 2-(雙環 [2.2.1]庚-2-基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)四氫噻吩鎘九氟正丁烷磺酸鹽、1-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)四氫噻吩鎘全氟正辛烷磺酸鹽、1-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)四氫噻吩鎘 2-(雙環 [2.2.1]庚-2-基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-(4-正丁氧基萘基)四氫噻吩鎘九氟正丁烷磺酸鹽、1-(4-正丁氧基

(42)

萘基)四氫噻吩鎊全氟正辛烷磺酸鹽、及 1-(4-正丁氧基萘基)四氫噻吩鎊 2-(雙環[2.2.1]庚-2-基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽。

本發明中，酸產生劑(B*)可個別使用或合併二或更多者而使用。

作為除了酸產生劑(B*)之外的可用作為酸產生劑(B)的酸產生劑(以下稱為"其他酸產生劑")之實施例，可提出鎊鹽化合物、內含鹵素的化合物、重氮基酮化合物、硼化合物、磺酸化合物、及其類似者。

其他酸產生劑的特定實施例如下。

鎊鹽：

作為之實施例，可提出鎊鹽、碘鎊鹽、銻鹽、磷鹽、重氮鎊鹽、及嘧啶鹽。

鎊鹽的特定實施例包含：

聯苯基碘鎊三氟甲烷磺酸鹽、聯苯基碘鎊九氟正丁烷磺酸鹽、聯苯基碘鎊全氟正辛烷磺酸鹽、聯苯基碘鎊 2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)碘鎊三氟甲烷磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)碘鎊九氟正丁烷磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)碘鎊全氟正辛烷磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)碘鎊 2-(雙環[2.2.1]庚-2-基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、環己基·2-酮基環己基·氧基銻三氟甲烷磺酸鹽、二環己基·2-酮基環己基銻三氟甲烷磺酸鹽、及 2-酮基環己基二甲基銻三氟甲烷磺酸鹽。

內含鹵素的化合物：

(43)

作為內含鹵素的化合物之實施例，可提出內含鹵烷基基團的烴化合物、及內含鹵烷基基團的雜環基化合物。

內含鹵素的化合物之特定實施例包含：

(三氯甲基)-s-三嗪衍生物如苯基雙(三氯甲基)-s-三嗪、4-甲氧基苯基二-(三氯甲基)-s-三嗪，及

1-萘基雙(三氯甲基)-s-三嗪；及 1,1-雙(4-氯苯基)-2,2,2-三氯乙烷。

重氮基酮化合物：

作為重氮基酮化合物之實施例，可提出 1,3-二酮-2-重氮化合物、重氮基苯並醌化合物、及重氮基萘並醌化合物。

作為重氮基甲烷化合物的特定實施例，可提出 1,2-萘並醌二疊氮基-4-磺醯基氮、1,2-萘並醌二疊氮基-5-磺醯基氮、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮的 1,2-萘並醌二疊氮基-4-磺酸鹽或 1,2-萘並醌二疊氮基-5-磺酸鹽、及 1,1,1-三(4-羥苯基)乙烷的 1,2-萘並醌二疊氮基-4-磺酸鹽或 1,2-萘並醌二疊氮基-5-磺酸鹽。

磺化合物：

作為磺化合物之實施例，可提出此類化合物的 β -酮磺、 β -磺醯基磺及 α -重氮基化合物。

作為磺化合物的特定實施例，可提出 4-三苯甲醯甲基磺、2,4,6-三甲苯基苯甲醯甲基磺、雙(苯基磺醯基)甲烷、及其類似者。

磺酸化合物：

(44)

作為磺酸化合物之實施例，可提出烷基磺酸鹽、烷基醯亞胺磺酸鹽、鹵烷基磺酸鹽、芳基磺酸鹽、及亞胺基磺酸鹽。

磺酸化合物的特定實施例包含二苯乙二酮甲苯磺醯鹽、焦棓酚硝基苄基-9,10-二乙氧基蔥-2-磺酸鹽的三(三氟甲烷磺酸鹽)、三氟甲烷磺醯基雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳化二醯亞胺、九氟正丁烷磺醯基雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳化二醯亞胺、全氟正辛烷磺醯基雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳化二醯亞胺、2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺醯氧基雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳化二醯亞胺、N-(三氟甲烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(九氟正丁烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(全氟正辛烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(2-(雙環[2.2.1]庚-2-基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、1,8-萘二羧酸醯亞胺三氟甲烷磺酸鹽、1,8-萘二羧酸醯亞胺九氟正丁烷磺酸鹽、及1,8-萘二羧酸醯亞胺全氟-辛烷磺酸鹽。

在此類其他酸產生劑之中，為較佳者為鎊三氟甲烷磺酸鹽、聯苯基碘鎊九氟正丁烷磺酸鹽、聯苯基碘鎊全氟正辛烷磺酸鹽、聯苯基碘鎊2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)碘鎊三氟甲烷磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)碘鎊九氟正丁烷磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)碘鎊全氟正辛烷磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)碘鎊2-(雙環[2.2.1]庚-2-基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、環己基·2-酮基環己基甲基鎊三氟甲烷磺酸鹽、二環己基·2-

(45)

酮基環己基銻三氟甲烷磺酸鹽、2-酮基環己基甲基銻三氟甲烷磺酸鹽、三氟甲烷磺醯基雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳化二醯亞胺、九氟正丁烷磺醯基雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳化二醯亞胺、全氟正辛烷磺醯基雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳化二醯亞胺、2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺醯氧基雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳化二醯亞胺、N-(三氟甲烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(九氟正丁烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(per-氟正辛烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(2-(雙環[2.2.1]庚-2-基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、1,8-萘二羧酸醯亞胺三氟甲烷磺酸鹽、及其類似者。

此類其他酸產生劑可個別使用或合併二或更多者而使用。作為酸產生劑(B)，較佳者為(B*)。酸產生劑(B*)與其他酸產生劑之組合物也是較佳的。當使用其他酸產生劑，其中它酸產生劑酸所佔的比例，通常佔酸產生劑(B*)與其他酸產生劑總量的80 wt %或更低，且宜在60 wt %或更低。

本發明中，酸產生劑(B)的總量通常佔0.1-20重量份，且宜在0.5-10重量份，以100重量份的樹脂(A)計，以確保光阻的敏感性及顯影能力。若此總量少於0.1重量份，敏感性及顯影能力將傾向於降低。若其含量超過20重量份，由於輻射透明度減低而不能得到長方形光阻圖案。

其他成分

(46)

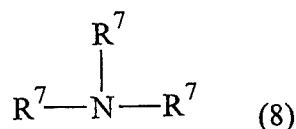
在本發明感射線樹脂組成物中可視需要加入各種類型的添加劑如酸擴散控制劑、帶有酸可解離基團的脂環族化合物、介面活性劑、及敏化劑。

酸擴散控制劑可控制在光阻膜中於曝光下由酸產生劑所產生的酸之擴散，以抑制在未曝光區域中不希望得到的化學反應。

加入該酸擴散控制劑，可改良生成的輻射敏感性樹脂組成物之貯存穩定性及光阻的解析度。此外，加入酸擴散控制劑可防止由於介於曝光與曝光後熱處理之間曝光後延遲 (PED) 改變所造成光阻圖案之線寬變化，從而可得到具有明顯優越的加工穩定性之組成物。

作為酸擴散控制劑，較佳者為不因光阻圖案形成期間曝光或熱處理而改變其鹼性之內含氮的有機化合物。

作為該內含氮的有機化合物之實施例，可提出由以下式 (8) 展示的化合物 (以下稱為 "內含氮的化合物 (a)")，在分子中帶有二個氮原子的化合物 (以下稱為 "內含氮的化合物 (b)")、聚胺基化合物或帶有三或更多氮原子的聚合物 (以下集體稱為 "內含氮的化合物 (c)")、內含醯胺基團的化合物、尿素化合物、內含氮的雜環化合物、及其類似者。



其中 R^7 個別地代表氫原子，經取代或未取代的線性、分枝、或環型烷基基團、經取代或未取代的芳基基團，或經取代或未取代的芳烷基基團。

(47)

內含氮的化合物(a)之實施例包含：單(環)烷胺類如正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、及環己胺；二(環)烷胺類如二正丁胺、二正戊胺、二正己胺、二正庚胺、二正辛胺、二正壬胺、二正癸胺、環己基甲胺、及二環己胺；三(環)烷胺類如三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、三正戊胺、三正己胺、三正庚胺、三正辛胺、三正壬胺、三正癸基-胺、環己基二甲胺、甲基二環己胺、及三環己胺；芳香族胺類如苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、聯苯基胺，苯基胺、及萘基胺；及其類似者。

內含氮的化合物(b)之實施例包含乙二胺、N,N,N',N'-四甲基伸乙基二胺、四亞甲基二胺、六亞甲基二胺、4,4'-二胺基聯苯基甲烷、4,4'-二胺基聯苯基醚、4,4'-二胺基苯甲酮、4,4'-二胺基聯苯胺、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2-(3-胺基苯基)-2-(4-胺基苯基)丙烷、2-(4-胺基苯基)-2-(3-羥基苯基)丙烷、2-(4-胺基苯基)-2-(4-羥基苯基)丙烷、1,4-雙[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯、1,3-雙[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯、雙(2-二甲胺基乙基)醚、及雙(2-二乙胺基乙基)醚。

作為內含氮的化合物(c)之實施例，可提出聚乙烯亞胺、聚烯丙胺、及之聚合物 2-二甲基乙胺基乙基丙烯醯胺。

作為內含醯胺基團的化合物之實施例，除內含 N-第三丁氧基羰基基團的胺基化合物之外，可提出如 N-第三

丁氧基羰基二正辛胺、N-第三丁氧基羰基二正壬胺、N-第三丁氧基羰基二正癸胺、N-第三丁氧基羰基二環己胺、N-第三丁氧基羰基-1-金剛烷胺、N-第三丁氧基羰基-N-甲基-1-金剛烷胺、N,N-二-第三丁氧基羰基-1-金剛烷胺、N,N-二-第三丁氧基羰基-N-甲基-1-金剛烷胺、N-第三丁氧基羰基-4,4'-二-胺基聯苯基甲烷、N,N'-二-第三丁氧基羰基六亞甲基二胺、N,N,N',N'-四第三丁氧基羰基六亞甲基二胺、N,N'-二-第三丁氧基羰基-1,7-二胺基庚烷六亞甲基二胺、N,N'-二-第三丁氧基羰基-1,8-二胺基辛烷、N,N'-二-第三丁氧基羰基-1,9-二胺基壬烷、N,N'-二-第三丁氧基羰基-1,10-二胺基癸烷、N,N'-二-第三丁氧基羰基-1,12-二胺基十二烷、N,N'-二-第三丁氧基羰基-4,4'-二胺基聯苯基甲烷、N-第三丁氧基羰基苯咪唑、N-第三丁氧基羰基-2-甲基苯咪唑、及 N-第三丁氧基羰基-2-苯基苯咪唑；甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯甲醯胺、吡咯烷酮、及 N-甲基吡咯烷酮。

作為尿素化合物之實施例，可提出尿素、甲基尿素、1,1-二甲基尿素、1,3-二甲基尿素、1,1,3,3-四甲基尿素、1,3-聯苯基尿素、及三正丁基硫脲。

內含氮的雜環基化合物之實施例包含咪唑類如咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、苯咪唑、2-苯基苯咪唑、及 N-第三丁氧基羰基-2-苯基苯咪唑；吡啶類如吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-

(49)

苯基吡啶、4-苯基吡啶、2-甲基-4-苯基吡啶、尼古丁、菸鹼酸、菸鹼醯胺、喹啉、4-羥基喹啉、8-氧基喹啉、及丫啶；哌嗪如哌嗪、1-(2-羥乙基)哌嗪；吡咩、吡啶、噻嗪、喹啉、嫖呤、吡咯啶、六氫吡啶、3-N-六氫吡啶基-1,2-丙二醇、嗎福啉、4-甲基嗎福啉、1,4-二甲基哌嗪、及1,4-重氮雙環[2.2.2]辛烷；及其類似者。

在此類內含氮的有機化合物之中，較佳者為內含氮的化合物(a)、內含醯胺基團的化合物、內含氮的雜環基化合物、及其類似者。

酸擴散控制劑可個別使用或合併二或更多者而使用。

帶有酸可解離基團的脂環族化合物可改良乾燥蝕刻抗性、圖樣剖面曲線、及對基材的黏合。

該脂環族化合物之實施例包含金剛烷衍生物如 1-金剛烷羧酸第三丁酯、1-金剛烷羧酸第三丁氧基羰基甲酯、1,3-金剛烷二羧酸二-第三丁酯、1-金剛烷乙酸第三丁酯、1-金剛烷乙酸第三丁氧基羰基甲酯、及 1,3-金剛烷二乙酸二-第三丁酯；去氧膽酸酯如去氧膽酸第三丁酯、去氧膽酸第三丁氧基羰基甲酯、去氧膽酸 2-乙氧基乙酯、去氧膽酸 2-環己氧基乙酯、去氧膽酸 3-酮基環己酯、去氧膽酸四氫哌喃酯、及甲羥戊酸內酯去氧膽酸酯；及石膽酸酯如石膽酸第三丁酯、石膽酸第三丁氧基羰基甲酯、石膽酸 2-乙氧基乙酯、石膽酸 2-環己氧基乙酯、石膽酸 3-酮基環己酯、石膽酸四氫哌喃酯、及甲羥戊酸內酯石膽酸酯。

此類脂環族化合物可個別使用或以二或更多者而使用

。 介面活性劑可改良可施塗性、條紋、顯影能力、及其類似者。

作為介面活性劑之實施例，可提出非離子性介面活性劑如聚氧伸乙基月桂基醚、聚氧伸乙基硬脂基醚、聚氧伸乙基油醯醚、聚氧伸乙基正辛基苯基醚、聚氧伸乙基正壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸鹽、及聚乙二醇二硬脂酸鹽；及商購之產物如 KP341(由製作 Shin-Etsu Chemical 公司)、POLYFLOW No.75、No.95(由 Kyoisha Chemical 公司製作)、FTOP EF301、EF303、EF352(由 Tohkem Product 公司製作)、MEGAFAC F171、F173(由 Dainippon Ink and Chemicals 公司製作)、Fluorad FC430、FC431(由 Sumitomo 3M 公司製作)、Asahi Guard AG710、及 Surflon S-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106(由 Asahi Glass 公司製作)。

此類介面活性劑可個別使用或合併二或更多者而使用。

敏化劑可吸收輻射能量且將此能量轉移予酸產生劑(B)，從而增加於曝光下產生的酸之量。敏化劑可明顯地改良輻射敏感性樹脂組成物之敏感性。

作為敏化劑之實施例，可提出乙醯苯酮、苯甲酮、萘、二乙醯、曙紅、孟加拉玫瑰(Rose Bengal)、芪、蔥、及吩噻嗪、及其類似者。

此類敏化劑可個別使用或合併二或更多者而使用。加

入染料或顏料可使看得見在曝光區域隱而不見的影像，從而可降低於曝光期間之模糊效應。使用黏合可改良劑改良對基材之黏合。

作為其他添加劑，可提出稍後記述的鹼可溶的樹脂、內含酸可解離保護基團的低分子量鹼溶解度控制劑、模糊抑制劑、保存安定劑、抗發泡劑、及其類似者。

溶劑

當使用本發明組成物，通常將上述各成分溶在一溶劑之中。

作為溶劑，較佳者為至少一種由丙二醇單甲基醚乙酸酯、2-庚酮、及環己酮所組成的類群中所選出的化合物(以下稱為“溶劑(c)”)。

亦可使用除了上述溶劑(以下稱為“其他溶劑”)的溶劑。亦可使用上述溶劑與其他溶劑之混合物。

該其他溶劑之實施例包含：丙二醇單烷基醚乙酸酯如丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單正丙基醚乙酸酯、丙二醇單異丙基醚乙酸酯、丙二醇單正丁基醚乙酸酯、丙二醇單異丁基醚乙酸酯、丙二醇單第二丁基醚乙酸酯、及丙二醇單第三丁基醚乙酸酯；線性或分枝的酮如2-丁酮、2-戊酮、3-甲基-2-丁酮、2-己酮、4-甲基-2-戊酮、3-甲基-2-戊酮、3,3-二甲基-2-丁酮、及2-辛酮；環酮如環戊酮、3-甲基環戊酮、2-甲基環己酮、2,6-二甲基環己酮、及異佛爾酮；2-羥基丙酸烷酯類如2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯

、2-羥基丙酸正丙酯、2-羥基丙酸異丙酯、2-羥基丙酸正丁酯、2-羥基丙酸異丁酯、2-羥基丙酸第二丁酯、及2-羥基丙酸第三丁酯；3-烷氧基丙酸烷酯類如3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、及3-乙氧基丙酸乙酯；與其他溶劑如正丙醇、異丙醇、正丁基-醇、第三丁醇、環己醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單正丙基醚、乙二醇單正丁基醚、二甘醇乙醚、二甘醇乙醚、二甘醇二正丙基醚、二甘醇二正丁基醚、乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單正丙基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單正丙基醚、甲苯、二甲苯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙酸乙氧基乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、乙酸-3-甲氧基丁酯、乙酸-3-甲基-3-甲氧基丁酯、丙酸-3-甲基-3-甲氧基丁酯、丁酸-3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、苄基乙醚、二正己基醚、二甘醇單甲基醚、二甘醇單乙基醚、己酸、辛酸、1-辛醇、1-壬醇、苯甲醇、乙酸苄酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、順丁烯二酸二乙酯、 γ -丁內酯、碳酸乙二醇酯、及碳酸丙烯酯。

在此類其他溶劑之中，較佳者為線性或分枝的酮、環酮、丙二醇單烷基醚乙酸酯、2-羥基丙酸烷酯、及烷基3-烷氧基丙酸酯。此類其他溶劑可個別使用或合併二或更多

(53)

者而使用。

當溶劑(C)合併用以其他溶劑，比例其中它溶劑通常佔 50 wt%或更低，較佳者在 30 wt %或更低，且再更佳者在 25 wt%或更低的之總重溶劑。

在本發明感射線樹脂組成物中所使用溶劑的用量，通常使組成物的總固含量在 5-70 wt%，較佳者在 10-25 wt%，且更佳者在 10-20 wt%。

製備本發明感射線樹脂組成物，可經由在溶劑中溶解樹脂(A)、酸產生劑(B)、及添加劑而製作均質溶液，且然後在使用之前宜通過例如孔隙度為 0.2 μ m 的濾膜。

形成光阻圖案

本發明感射線樹脂組成物可特別地用作化學放大型光阻。

在化學放大型光阻中，在樹脂(A)中酸可解離的基團，將經由於曝光下由酸產生劑產生的酸之作用而解離，從而產生羧基基團。結果，曝光部分的光阻在鹼性顯影劑中之溶解度將會增加，從而使曝光部分溶在鹼性顯影劑之中且經移除以得到正色調光阻圖案。

由本發明感射線樹脂組成物形成的一種光阻圖案，係經由將組成物溶液施用在例如基材如矽晶圓與(經合適的施塗方法如旋轉塗覆、澆鑄塗覆、及滾筒塗覆而塗覆鋁的)晶圓上，以形成光阻膜。然後視需要將光阻膜作預烘烤(以下稱為"PB")及曝光以形成預先決定的光阻圖案。作為

用於曝光輻射，可取決於酸產生劑的類型而適當地選擇可見光、紫外線、深紫外線、X-射線、電子束、或其類似者。特別宜使用 ArF 準分子雷射(波長：193 nm)或 KrF 準分子雷射(波長：248 nm)。以 ArF 準分子雷射(波長：193 nm)為特別較佳的。

本發明中，宜進行曝光後烘烤(以下稱為"PEB")。PEB將確保在樹脂(A)中酸可解離的基團能平順地解離。PEB的加熱溫度通常在 30-200℃，且宜在 50-170℃，雖然可依據輻射敏感性樹脂組成物之組成而改變加熱條件。

為了發揮本發明感射線樹脂組成物的最大潛力，例如可在基質上形成有機或無機抗反射膜，如揭示於日本專利公告 No.1994-12452。此外，可將保護膜形成在光阻膜上，如揭示於日本專利申請早期公開案 No.1993-88598 或其類似者，以預防在環境大氣中鹼性雜質及其類似者之效應。此類技藝可合併使用。

然後將此曝光的光阻膜顯影，以形成特定的光阻圖案。

作為用於顯影的顯影劑之實施例，較佳者為經由溶解至少一種下列鹼性化合物所製備的鹼性水溶液：如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、水溶性氨水、乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、乙基二甲胺、三乙醇胺、四甲基氫氧化銨、吡咯、六氫吡啶、膽鹼、1,8-重氮雙環-[5.4.0]-7-十一碳烯、及1,5-重氮雙環-[4.3.0]-5-壬烯。

(55)

鹼性水溶液之濃度通常在 10 wt% 或更低。若鹼性水溶液之濃度超過 10 wt%，未曝光部分可能會溶於顯影劑中。

可將有機溶劑或其類似者加入內含鹼性水溶液的顯影劑中。

作為有機溶劑之實施例，可提出酮如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環戊酮、環己酮、3-甲基環戊酮、及2,6-二甲基環己酮；醇類如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第三丁醇、環戊醇、環己醇、1,4-己二醇、及1,4-己烷二羥甲基；醚類如四氫呋喃及二噁烷；酯類如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、及異乙酸戊酯；芳香族烴類如甲苯及二甲苯；酚、丙酮基丙酮、二甲基甲醯胺；及其類似者。

此類有機溶劑可個別使用或合併二或更多者而使用。

有機溶劑的用量宜佔鹼性水溶液的 100 vol% 或更低。有機溶劑用量超過 100 vol% 可能會降低顯影能力，造成曝光區域有較大的未顯影的部分。

此外，可用合適的量將介面活性劑或其類似者加入內含鹼性水溶液的顯影劑中。

於使用鹼性水溶液顯影劑顯影之後，一般用水將光阻膜清洗且乾燥。

【實施方式】

實施例

(56)

如下將經由實施例而更詳細地記述本發明。然而，此類實施例不應解釋為限制本發明。在實施例中，除非另外指出，"部分"意指"重量份"。

依據以下步驟在實施例與比較例中進行測量與評估。

M_w：

於下列條件之下，採用凝膠滲透層析法(GPC)，使用GPC管柱(由Tosoh公司製作，G2000HXL x 2，G3000HXL x 1，G4000HXL x 1)測量M_w。流速：1.0毫升/分鐘，溶析液：四氫呋喃，管柱溫度：40℃，標準參考材料：單分散聚苯乙烯

輻射透明度：

經由旋轉塗覆將組成物溶液施用於石英板上，且在熱板上於130℃烘烤90秒，以得到厚度為0.34 μm的光阻膜。由在波長193 nm吸收而計算光阻膜的輻射透明度，且用作針對在深UV射線區域透明度的標準。

敏感性：

在經由旋轉塗覆將表面塗覆厚820 Å之ARC25薄膜(由Brewer Science公司製作)的矽晶圓表面上，施用溶液組成物，且在熱板上於120℃烘烤90秒，以得到厚0.27 μm的光阻塗層。使用ArF準分子雷射曝光裝置(由Nikon公司製作，鏡頭數位孔徑：0.55，波長：193 nm)，經由光罩圖樣將此塗層曝光於輻射。在熱板上於110℃進行PEB90秒之後，於25℃，在2.38 wt%四甲基氫氧化銨水溶液之中將光阻膜顯影一分鐘，用水清洗且乾燥以形成

(57)

正色調光阻圖案。能形成 $0.16 \mu\text{m}$ 線與空間圖案(1L1S)且 1:1 線寬的最佳劑量視為敏感性。

解析度：

在最佳劑量之下，將在光阻圖案上可分辨的最小尺寸當作解析度。

乾燥蝕刻抗性：

經由旋轉塗覆將組成物溶液施用於矽晶圓上且乾燥以形成厚度為 $0.5 \mu\text{m}$ 的光阻膜。然後，使用 Pinnacle 8000(由 PMT 公司製作)且以 CF_4 作為蝕刻氣體，流速為 75 sccm(1 sccm = 在 1 atm, 0°C 下 1 cc/min 氣體流速)且輸出為 2,500 W，於在 2.5 m Torr 的氣體壓力之下，將光阻膜作乾燥蝕刻，以測量蝕刻速率。假設由稍後記述的比較例 1 中製備的組成物溶液所形成樹脂薄膜之速蝕刻率為 1.0，計算相對蝕刻速率。蝕刻速率愈小，乾燥蝕刻抗性愈佳

圖案剖面曲線：

使用掃描式電子顯微鏡，測量線寬在 $0.16 \mu\text{m}$ 的線與空間圖案(1L1S)之長方形橫切面的下邊 L_1 與上邊 L_2 之尺寸。滿足公式 " $0.85 \leq L_2/L_1 \leq 1$ " 的圖案剖面曲線且呈直線而沒有延伸邊緣評估為 "良好的"，且其他評估為 "不佳"。

敏感性 2：

在實施例 14-22 及比較例 2 中，經由旋轉塗覆將組成物溶液施用於晶圓基材上(此基材上已形成膜厚 770 \AA 的

(58)

ARC29A(由 Nissan Chemical Industries 公司製作))，且在熱板上於展示於表 3 的條件之下烘烤，以得到以厚 $0.20\ \mu\text{m}$ 之光阻塗層。使用全電場降低投射曝光裝置(S306，由 Nikon 公司製作，鏡頭數位孔徑：0.75)，經由光罩圖案將此塗層曝光。於表 3 中展示的條件之下，進行 PEB 之後，於 25°C 在 2.38 wt%TMAH 水溶液之中將光阻膜顯影 60 秒，用水清洗且乾燥以形成正色調光阻圖案。經由尺寸為 110 nm 的 1：1 線與空間光罩而形成線寬為 110 nm 的 1：1 線與空間圖案的最佳劑量，被視為敏感性 2。

敏感性 3：

在實施例 14-22 及比較例 2 中，經由旋轉塗覆將組成物溶液施用於晶圓基材上(此基材上已形成膜厚 $770\ \text{\AA}$ 的 ARC29A(由 Nissan Chemical Industries 公司製作))，且在熱板上於展示於表 3 的條件之下烘烤，以得到以厚 $0.20\ \mu\text{m}$ 之光阻塗層。使用全電場降低投射曝光裝置(S306，由 Nikon 公司製作，鏡頭數位孔徑：0.75)，經由光罩圖案將此塗層曝光。於表 3 中展示的條件之下，進行 PEB 之後，於 25°C 在 2.38 wt%TMAH 水溶液之中將光阻膜顯影 60 秒，用水清洗且乾燥以形成正色調光阻圖案。經由尺寸為 100 nm 的 1：10 線與空間(1L10S)光罩而形成線寬為 70 nm 的圖案之最佳劑量，被視為敏感性 3。

等/感測偏差(nm)：

在實施例 14-22 及比較例 2 中，當在敏感性 3 之下，經由尺寸為 100 nm 的 1：1.2 線-與-空間光罩所形成線寬

(59)

為 CD3，由以下公式測定的差異定義為粗密度差異。

$$(\text{等 / 感覺偏斜}) = (\text{CD3} - 70)$$

當在上述公式的絕對值少於 15 nm，等 / 感測偏差判定為 "良好的"，且其他判定為 "不佳"。

空間 DOF：

在實施例 14-20 及比較例 2-3 中，找到具有任何尺寸的分隔空間光罩可製作針對在敏感性 2 形成的分隔空間之線寬在 120 nm。使用光罩檢驗此 120nm 分隔空間，且測量當時的 DOF 範圍。當其範圍少於 0.3 μm，DOF 的空間判定為 "不佳" 且其他判定為 "良好的"。

PEB 溫度依存性：

在實施例中 14-20 及比較例 2-3，將敏感性 2 所形成 110 nm 線與空間的 PB/PEB 條件作為標準。在標準 PEB 溫度 ±2°C 之 PEB 溫度評估試樣。針對在敏感性 2 時 110 nm 線與空間的實際線寬分別為 CD1(+2°C) 與 CD2(-2°C)。基於此線寬之測量，用以下公式計算由於 PEB 溫度變化所造成的線寬變化，其結果視為 PEB 溫度依存性。

$$(\text{PEB 溫度依存性}) = (\text{CD2} - \text{CD1}) / 4 \text{ [nm/°C]}$$

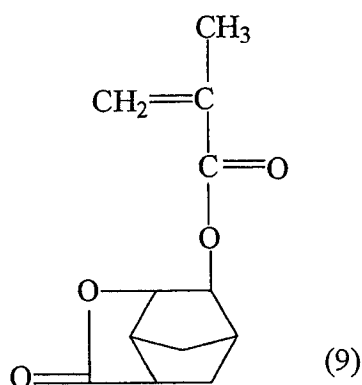
此值愈較小，試樣愈佳。

合成實施例 1

製備一種均質的單體溶液，其係經由在 300 g 的 2-丁

(60)

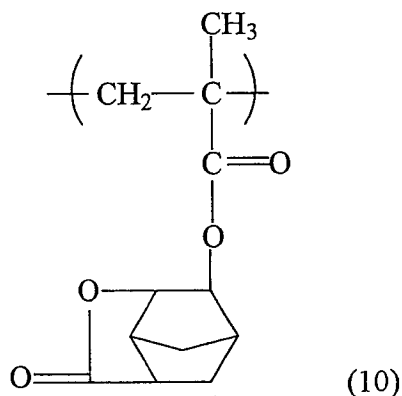
酮中溶解 26.46 g (25 莫耳%) 的在式 (1m) 中 R^1 : $-\text{CH}_3$ 且 R^2 : $-\text{CH}_3$ 之化合物 (化合物 (a))、13.30 g (15 莫耳%) 的在式 (3m) 中 R^1 : $-\text{CH}_3$ 且 R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$ 的化合物 (化合物 (b))、60.24 g (60 莫耳%) 的式 (9) 之原冰片烯內酯丙烯酸甲酯 (化合物 (c))、及 6.24 g 的偶氮基雙異丁酸二甲酯。



在內含 100 g 2-丁酮的 1,000 毫升三頸燒瓶中，於攪拌下，經以氮清洗 30 分鐘且加熱至 80°C。使用滴液漏斗，以 12 毫升 / 5 分鐘的速率將上述單體溶液加入燒瓶中。在開始滴入之後於 80°C 進行聚合五小時。於聚合之後，將聚合物溶液冷卻至 30°C 或更低且倒入 2,000 g 的甲醇中。經由過濾而收集所產生的白色沈澱物。將所得到白色粉末與 400 g 的甲醇混合，且將所生成淤漿攪拌。於重複此清洗步驟兩次之後，將白色粉末過濾且於 50°C 乾燥 17 小時以得到白色樹脂粉末 (69 g，產率 69 wt %)。

此樹脂為 Mw 在 6,500 的共聚物，其中重複單元 (1) (R^1 : $-\text{CH}_3$ 及 R^2 : $-\text{CH}_3$)、重複單元 (3) (R^1 : $-\text{CH}_3$ 及 R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$)、及由式 (10) 代表的源自化合物 (c) 之重複單元的比例為 25.1 : 14.0 : 60.9 (mol%)。

(61)



此樹脂稱為"樹脂(A-1)"。

合成實施例 2

製備一種均質的單體溶液，其係經由在 300 g 的 2-丁酮中溶解 20.53 g (25 莫耳%) 的在式 (2m) 中 R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-CH_3$ 之化合物 (化合物 (d))、14.37 g (1.15 莫耳%) 的化合物 (b)、65.10 g (60 莫耳%) 的化合物 (c)、及 6.74 g 的偶氮基雙異丁酸二甲酯，且採用如在合成實施例 1 之中相同方法加工，以得到白色樹脂粉末 (73 g，產率 73 wt%)。

此樹脂為 M_w 在 7,200 的共聚物，其中重複單元 (2) (R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-CH_3$)、重複單元 (3) (R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-C_2H_5$)、及式 (10) 的重複單元之比例為 24.8 : 14.5 : 60.7 (mol%)。此樹脂稱為"樹脂(A-2)"。

合成實施例 3

製備一種均質的單體溶液，其係經由在 300 g 的 2-丁酮中溶解 25.56 g (2.5 mol%) 在式 (4m) 中 R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-CH_3$ 的化合物 (化合物 (e))、16.26 g (15 莫耳%) 的在式

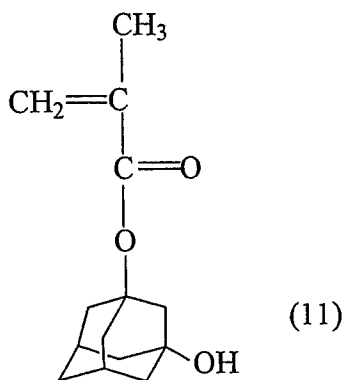
(62)

(4m) 中 R^1 : $-\text{CH}_3$ 及 R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$ 之化合物 (化合物 (f))、58.18 g (60 莫耳%) 的化合物 (c)、及 6.02 g 的偶氮基雙異丁酸二甲酯，且採用如在合成實施例 1 之中相同方法加工，以得到白色樹脂粉末 (78 g，產率 78 wt%)。

此樹脂為 Mw 在 7,600 的共聚物，其中重複單元 (4)(R^1 : $-\text{CH}_3$ 及 R^2 : $-\text{CH}_3$)、重複單元 (4)(R^1 : $-\text{CH}_3$ 及 R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$)、及式 (10) 的重複單元之比例為 24.8 : 14.4 : 60.8 (mol%)。此樹脂稱為 "樹脂 (A-3)"。

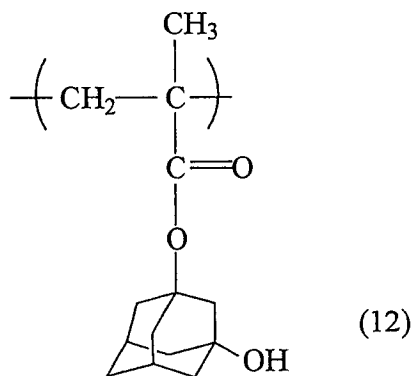
合成實施例 4

製備一種均質的單體溶液，其係經由在 200 g 的 2-丁酮中溶解 25.03 g (25 莫耳%) 的化合物 (a)、21.23 g (20 莫耳%) 的在式 (1m) 中 R^1 : $-\text{CH}_3$ 及 R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$ 的化合物 (化合物 (g))、28.49 g (30 莫耳%) 的化合物 (c)、25.25 g (25 莫耳%) 的以下式 (11) 之 3-羥基-1-金剛烷基甲基丙烯酸酯 (化合物 (h))、及 6.00 g 的偶氮基雙異丁酸二甲酯，且如在合成實施例 1 中採用相同方法加工，以得到白色樹脂粉末 (75 g，產率 75 wt%)。



(63)

此樹脂為 M_w 在 7,300 的共聚物，其中重複單元 (1)(R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-CH_3$)、重複單元 (1)(R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-C_2H_5$)、式 (10) 的重複單元、及以下式 (12) 的重複單元之比例為 25.1 : 14.0 : 31.1 : 29.8(mol%)。



此樹脂稱為 "樹脂 (A-4)"。

合成實施例 5

製備一種均質的單體溶液，其係經由在 300g 的 2-丁酮中溶解 38.59g(38 莫耳%)的化合物 (a)、16.14g(15 莫耳%)的在式 (1m) 中 R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-C_2H_5$ 之化合物 (化合物 (g))、45.27g(47 莫耳%)的化合物 (c)、及 5.98g 的偶氮基雙異丁酸二甲酯，且採用如在合成實施例 1 之中相同方法加工，以得到白色樹脂粉末 (72g，產率 72wt%)。

此樹脂為的共聚物 M_w 在 7,000，其中重複單元 (1)(R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-CH_3$)、重複單元 (1)(R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-C_2H_5$)、及式 (10) 的重複單元之比例為 37.1 : 13.0 : 49.9(mol%)。此樹脂稱為 "樹脂 (A-5)"。

合成實施例 6

(64)

製備一種均質的單體溶液，其係經由在 300g 的 2-丁酮中溶解 38.24g(38mol%)的化合物(a)、10.90g(15 莫耳)的在式(5m)中 R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-CH_3$ 之化合物(化合物(m))、44.86g(47 莫耳%)的化合物(c)、及 5.93 g 的偶氮基雙異丁酸二甲酯，且採用如在合成實施例 1 之中相同方法加工，以得到白色樹脂粉末(71 g，產率 71 wt %)。

此樹脂為 M_w 在 7,600 的共聚物，其中重複單元(1)(R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-CH_3$)、重複單元(5)(R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-CH_3$)、及式(10)的重複單元之比例為 37.5 : 15.1 : 47.4(mol%)。此樹脂稱為"樹脂(A-6)"。

合成實施例 7

製備一種均質的單體溶液，其係經由在 300 g 的 2-丁酮中溶解 39.25 g(33 莫耳%)的化合物(a)、14.70 g(15 莫耳)的在式(6m)中 R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-CH_3$ 之化合物(化合物(i))、46.05 g(47 莫耳%)的化合物(c)、及 6.09 g 的偶氮基雙異丁酸二甲酯，且採用如在合成實施例 1 之中相同方法加工，以得到白色樹脂粉末(77 g，產率 77 wt%)。

此樹脂為 M_w 在 7,800 的共聚物，其中重複單元(1)(R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-CH_3$)、重複單元(6)(R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-CH_3$)、及式(10)的重複單元之比例為 37.7 : 14.7 : 47.6(mol%)。此樹脂稱為"樹脂(A-7)"。

合成實施例 8

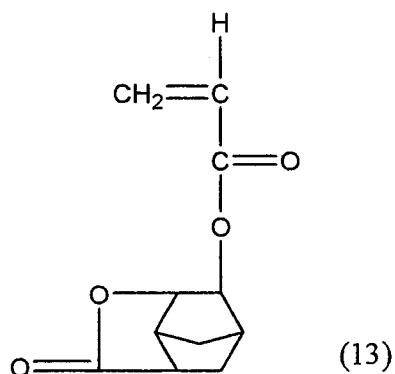
(65)

製備一種均質的單體溶液，其係經由在 300g 的 2-丁酮中溶解 16.07g(15 莫耳%)的在式(1m)中 R^1 : -H 及 R^2 : - C_2H_5 之化合物(化合物(j))、36.18g(38 莫耳%)的在式(6m)中 R^1 : -H 及 R^2 : - CH_3 之化合物(化合物(k))、47.75g(47 莫耳%)的化合物(c)、及 6.31 g 的偶氮基雙異丁酸二甲酯，且採用如在合成實施例 1 之中相同方法加工，以得到白色樹脂粉末(75g，產率 75wt%)。

此樹脂為 M_w 在 7,300 的共聚物，其中重複單元(1)(R^1 : -H 及 R^2 : - C_2H_5)、重複單元(6)(R^1 : -H 及 R^2 : - CH_3)、及式(10)的重複單元之比例為 13.9 : 37.2 : 48.9(mol%)。此樹脂稱為"樹脂(A-8)"。

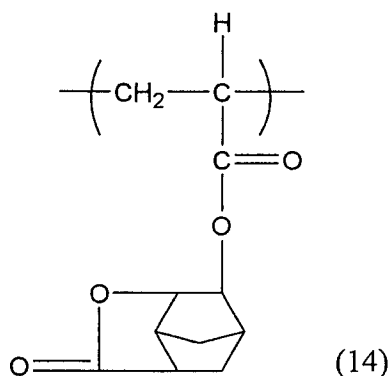
合成實施例 9

製備一種均質的單體溶液，其係經由在 300g 的 2-丁酮中溶解 36.72g(35 莫耳%)的化合物(a)、16.68 g(15 莫耳%)的化合物(g)、及 46.61g(50 莫耳%)的以下式(13)內酯丙烯酸酯(化合物(1))、及 6.18 g 的偶氮基雙異丁酸二甲酯，且採用如在合成實施例 1 之中相同方法加工，以得到白色樹脂粉末(76g，產率 76wt%)。



(66)

此樹脂為 M_w 在 5,600 的共聚物，其中重複單元 (1)(R^1 : $-\text{CH}_3$ 及 R^2 : $-\text{CH}_3$)、重複單元 (1)(R^1 : $-\text{CH}_3$ 及 R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$)、及由式 (14) 代表的源自化合物 (1) 之重複單元的比例為 34.2 : 14.1 : 51.7(mol%)。



此樹脂稱為 "樹脂 (A-9)"。

合成實施例 10

製備一種均質的單體溶液，其係經由在 300 g 的 2-丁酮中溶解 36.37 g (35 莫耳%) 的化合物 (a)、17.46 g (15 莫耳) 的在式 (5m) 中 R^1 : $-\text{CH}_3$ 及 R^2 : $-\text{CH}_3$ 之化合物 (化合物 (m))、47.03 g (50 莫耳%) 的化合物 (1)、及 6.12 g 的偶氮基雙異丁酸二甲酯，且採用如在合成實施例 1 之中相同方法加工，以得到白色樹脂粉末 (77 g；產率為 77 wt%)。

此樹脂為的 M_w 在 5,600 共聚物，其中重複單元 (1)(R^1 : $-\text{CH}_3$ 及 R^2 : $-\text{CH}_3$)、重複單元 (5)(R^1 : $-\text{CH}_3$ 及 R^2 : $-\text{C}_2\text{H}_5$)、及式 (14) 的重複單元之比例為 33.8 : 14.1 : 52.1(mol%)。此樹脂稱為 "樹脂 (A-10)"。

合成實施例 11

(67)

製備一種均質的單體溶液，其係經由在 300 g 的 2-丁酮中溶解 38.23 g(35 莫耳%)的化合物(m)、15.51 g(15 莫耳)的化合物(c)、46.26 g(50 莫耳%)的化合物(c)、及 5.80 g 的偶氮基雙異丁酸二甲酯，且採用如在合成實施例 1 之中相同方法加工，以得到白色樹脂粉末(77 g，產率 77 wt%)。

此樹脂為 M_w 在 6,500 的共聚物，其中重複單元(5)(R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-CH_3$)、重複單元(1)(R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-C_2H_5$)、及式(10)的重複單元之比例為 32.7 : 10.3 : 56.0(mol %)。此樹脂稱為"樹脂(A-11)"。

合成實施例 12

製備一種均質的單體溶液，其係經由在 300g 的 2-丁酮中溶解 39.38g(35 莫耳%)的化合物(m)、15.98g(15 莫耳)的化合物(g)、47.03g(50 莫耳%)的化合物(1)、及 5.92g 的偶氮基雙異丁酸二甲酯，且採用如在合成實施例 1 之中相同方法加工，以得到白色樹脂粉末(76g，產率 76wt%)。

此樹脂為 M_w 在 5,900 的共聚物，其中重複單元(5)(R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-CH_3$)、重複單元(1)(R^1 : $-CH_3$ 及 R^2 : $-C_2H_5$)、及式(14)的重複單元之比例為 34.2 : 13.8 : 52.2(mol%)。此樹脂稱為"樹脂(A-12)"。

合成實施例 13

(68)

製備一種均質的單體溶液，其係經由在 300g 的 2-丁酮中溶解 35.64g(35 莫耳%)的化合物(n)、16.25g(15 莫耳%)的化合物(j)、48.12g(50 莫耳%)的化合物(1)、及 6.38g 的偶氮基雙異丁酸二甲酯，且採用如在合成實施例 1 之中相同方法加工，以得到白色樹脂粉末(76g，產率 76wt%)。

此樹脂為物 Mw 在 6,900 的共聚，其中重複單元(5)(R¹: -H 及 R²: -CH₃)、重複單元(1)(R¹: -H 及 R²: -C₂H₅)、及式(14)的重複單元之比例為 34.1 : 13.6 : 52.3(mol%)。此樹脂稱為"樹脂(A-13)"。

合成實施例 14

製備一種均質的單體溶液，其係經由在 300g 的 2-丁酮中溶解 42.40g(40 莫耳%)的化合物(a)、12.37 g(15 莫耳%)的在式(2m)中 R¹: CH₃ 及 R²: -C₂H₅ 之化合物(化合物 o)、45.24g(45 莫耳%)的化合物(c)、及 8.33g 的甲基偶氮基雙異丁酸鹽，且採用如在合成實施例 1 之中相同方法加工，以得到白色樹脂粉末(65g，產率 65wt%)。

此樹脂為 Mw 在 6,200 的共聚物，其中重複單元(1)(R¹: -CH₃ 及 R²: -CH₃)、重複單元(2)(R¹: -CH₃ 及 R²: -C₂H₅)、及式(10)的重複單元之比例為 37.6 : 13.4 : 49.0(mol%)。此樹脂稱為"樹脂(A-14)"。

合成實施例 15

製備一種均質的單體溶液，其係經由在 300g 的 2-丁

(69)

酮中溶解 44.63 g(42 莫耳%)的化合物(a)、14.05 g(17 莫耳)的化合物(o)、41.32 g(41 mol%)的化合物(c)、及 7.08 g 的甲基偶氮基雙異丁酸鹽，且採用如在合成實施例 1 之中相同方法加工，以得到白色樹脂粉末(73 g，產率 73 wt%)。

此樹脂為 Mw 在 5,900 的共聚物，其中重複單元(1)(R¹: -CH₃ 及 R²: -CH₃)、重複單元(2)(R¹: -CH₃ 及 R²: -C₂H₅)、及式(10)的重複單元之比例為 39.2 : 17.1 : 43.8(mol%)。此樹脂稱為"樹脂(A-15)"。

合成實施例 16

製備一種均質的單體溶液，其係經由在 300 g 的 2-丁酮中溶解 44.07 g(42 莫耳%)的化合物(a)、8.16 g(10 莫耳)的化合物(o)、47.77 g(48 莫耳%)的化合物(c)、及 8.24 g 的甲基偶氮基雙異丁酸鹽，且採用如在合成實施例 1 之中相同方法加工，以得到白色樹脂粉末(78 g，產率 78 wt%)。

此樹脂為 Mw 在 5,900 的共聚物，其中重複單元(1)(R¹: -CH₃ 及 R²: -CH₃)、重複單元(2)(R¹: -CH₃ 及 R²: -C₂H₅)、及式(10)的重複單元之比例為 38.7 : 10.4 : 50.9(mol%)。此樹脂稱為"樹脂(A-16)"。

比較例 17(用於比較)

採用如在合成實施例 1 之中相同方法，製備 76 g(產率為 76 wt%)的白色樹脂粉末，除了使用經由在 200 g 的 2-丁酮中溶解 41.28 g(40 莫耳%)的化合物(a)、58.72 g(60

(70)

莫耳%)的化合物(c)、及 6.00 g 的偶氮基雙異丁酸二甲酯而製備的一種單體溶液。

此樹脂為 Mw 在 7,500 的共聚物，且重複單元(1)及式(10)的重複單元之莫耳%比例為 39.5 : 60.5(mol%)。此樹脂稱為"樹脂(R-1)"。

實施例 1-22 及比較例 1-2

評估內含如表 1 及 2 中展示成分的組成物。評估結果展示於表 4 與 5 中。如下為除了展示於表 1 與 2 中的樹脂(A-1)至(A-16)及樹脂(R-1)外的成分。

酸產生劑(B)

B-1 : 1-(4 正丁氧基萘基)四氫噻吩鎂九氟正丁烷磺酸鹽

B-2 : 苯基鎂九氟正丁烷磺酸鹽

B-3 : 4-環己基苯基-聯苯基鎂九氟正丁烷磺酸鹽
酸擴散控制劑(D)

D-1 : N-第三丁氧基羰基-2-苯基苯咪唑

D-2 : 3-六氫吡啶基-1,2-丙二醇

D-3 : N-第三丁氧基羰基-4-羥基六氫吡啶

D-4 : 2,6-二異丙基苯胺

環化合物(E)

E-1 : 去氧膽酸第三丁氧基羰基甲酯

E-2 : 石膽酸第三丁氧基羰基甲酯

I314943

(71)

E-3 : 3-[2-羥基-2,2-雙(三氟甲基)乙基]-四環
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷

溶劑 (C)

C-1 : 丙二醇單甲基醚乙酸酯

C-2 : 2-庚酮

D-3 : 環己酮

D-4 : γ -丁內酯

表 1

	樹脂(份)	酸產生劑(B) (份)	酸擴散控制 劑(D)(份)	脂環族化合 物(E)(份)	溶劑(C) (份)
實施例 1	A-1(94)	B-1(5)	D-1(0.20)	E-1(6)	C-1(650) C-2(200)
實施例 2	A-2(94)	B-1(5)	D-1(0.20)	E-1(6)	C-1(650) C-2(200)
實施例 3	A-3(94)	B-1(5)	D-1(0.20)	E-1(6)	C-1(650) C-2(200)
實施例 4	A-4(94)	B-1(5)	D-1(0.20)	E-1(6)	C-1(650) C-2(200)
實施例 5	A-5(94)	B-2(2) B-3(1)	D-2(0.25)	E-1(6)	C-1(650) C-3(200)
實施例 6	A-6(94)	B-2(2) B-3(1)	D-2(0.25)	E-1(6)	C-1(650) C-3(200)
實施例 7	A-7(94)	B-2(2) B-3(1)	D-2(0.25)	E-1(6)	C-1(650) C-3(200)
實施例 8	A-8(94)	B-2(2) B-3(1)	D-2(0.25)	E-1(6)	C-1(650) C-3(200)
實施例 9	A-9(94)	B-2(2) B-3(1)	D-2(0.25)	E-1(6)	C-1(650) C-3(200)
實施例 10	A-10(94)	B-2(2) B-3(1)	D-2(0.25)	E-1(6)	C-1(650) C-3(200)
實施例 11	A-11(94)	B-2(2) B-3(1)	D-2(0.25)	E-1(6)	C-1(650) C-3(200)
實施例 12	A-12(94)	B-2(2) B-3(1)	D-2(0.25)	E-1(6)	C-1(650) C-3(200)
實施例 13	A-13(94)	B-2(2) B-3(1)	D-2(0.25)	E-1(6)	C-1(650) C-3(200)
比較例 1	R-1(94)	B-1(5)	D-1(0.20)	E-1(6)	C-1(450) C-2(200)

表 2

	樹脂(份)	酸產生劑(B) (份)	酸擴散控制 劑(D)(份)	脂環族化合 物(E)(份)	溶劑(C) (份)
實施例 14	A-14(94)	B-2(2) B-3(1)	D-2(0.25)	E-1(6)	C-1(750) C-3(350)
實施例 15	A-14(96)	B-1(3) B-2(2)	D-3(0.52)	E-2(4)	C-1(930) C-3(400)
實施例 16	A-14(96)	B-1(3) B-2(2)	D-3(0.52)	E-2(4) E-3(2)	C-1(930) C-3(400)
實施例 17	A-14(100)	B-2(3)	D-4(0.43)	E-3(2)	C-1(930) C-3(400)
實施例 18	A-14(100)	B-2(3)	D-4(0.43)		C-1(1270) C-4(20)
實施例 19	A-15(96)	B-1(3) B-2(2)	D-3(0.52)	E-2(4)	C-1(930) C-3(400)
實施例 20	A-16(100)	B-1(4)	D-4(0.50)	E-3(2)	C-1(930) C-3(400)
實施例 21	A-6(94)	B-2(2) B-3(1)	D-2(0.25)	E-1(6)	C-1(750) C-3(350)
實施例 22	A-6(96)	B-1(3) B-2(2)	D-3(0.52)	E-2(4)	C-1(930) C-3(400)
比較例 2	R-1(96)	B-1(3) B-2(2)	D-3(0.52)	E-2(4)	C-1(930) C-3(400)

表 3

	PB(°C)	PB(秒)	PEB(°C)	PB(秒)	顯影時間(秒)
實施例 14	115	90	105	90	30
實施例 15	120	90	110	90	40
實施例 16	120	90	110	90	40
實施例 17	125	90	110	90	60
實施例 18	125	90	110	90	60
實施例 19	120	90	110	90	40
實施例 20	125	90	110	90	60
實施例 21	115	90	115	90	30
實施例 21	120	90	120	90	40
比較例 2	130	90	130	90	40

表 4

	輻射透明度 (193nm,%)	敏感性(J/m ²)	解析度(μ m)	乾燥蝕刻抗 性	圖案剖面曲 線
實施例 1	75	130	0.13	1.0	良好
實施例 2	73	135	0.13	0.9	良好
實施例 3	74	140	0.13	1.0	良好
實施例 4	75	128	0.13	1.0	良好
實施例 5	76	137	0.13	1.0	良好
實施例 6	75	130	0.13	1.0	良好
實施例 7	75	127	0.13	0.9	良好
實施例 8	76	125	0.13	1.0	良好
實施例 9	74	140	0.13	0.9	良好
實施例 10	76	144	0.13	0.9	良好
實施例 11	76	120	0.13	0.9	良好
實施例 12	76	122	0.13	0.9	良好
實施例 13	74	138	0.13	0.9	良好
比較例 1	75	180	0.14	1.0	不良

表 5

	敏感性 2 (J/m ²)	敏感性 3 (J/m ²)	粗密度差異	空間 DOF	PEB 溫度依 存性(nm/°C)
實施例 14	290	270	良好	良好	7.4
實施例 15	260	240	良好	良好	6.5
實施例 16	250	240	良好	良好	6.3
實施例 17	320	290	良好	良好	5.2
實施例 18	330	305	良好	良好	4.9
實施例 19	230	220	良好	良好	6.8
實施例 20	310	290	良好	良好	5.1
實施例 21	300	280	良好	良好	13.2
實施例 22	250	230	良好	良好	14.3
比較例 2	320	260	良好	不良	17.3

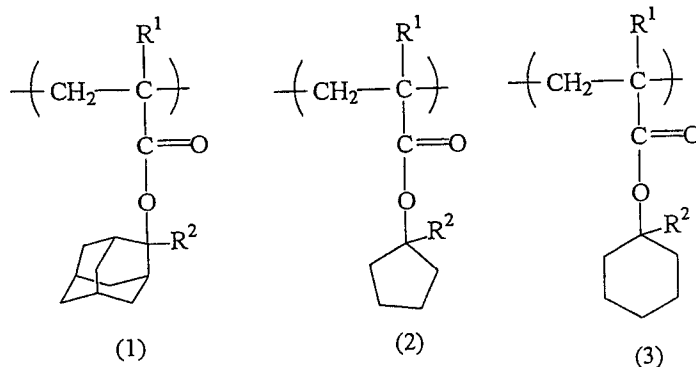
本發明感射線樹脂組成物可作為敏感於活化射線的化學放大型光阻，特別地敏感於例如由 KrF 準分子雷射(波長 248nm)或 ArF 準分子雷射(波長：193 nm)代表的深紫外線。此樹脂組成物具有對輻射的高透明度且展現卓越光阻的性質如高解析度、敏感性、及乾燥蝕刻抗性、及圖案剖面曲線。此光阻也展現加工邊際與 LER 的良好平衡。若合併以特定的樹脂、酸產生劑、及溶劑，此樹脂組成物可展現卓越的性質、對基材優越的黏合、及良好的圖案邊緣組態。此組成物非常有用地用於生產預期未來將進行降低尺寸之積體電路元件。

明顯地，基於以上教示，本發明可能會有許多改良及變化。因此可瞭解，在附加的申請專利範圍之中，可於如在此特定記述範圍之外的範圍實施本發明。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：輻射敏感性樹脂組成物

一種輻射敏感性樹脂組成物，其包含(A)內含總量在5-70 mol%但個別含量在1-49 莫耳%的式(1)-(6)重複單元中至少二項的樹脂，此樹脂不溶或幾乎不溶於鹼中，但經由與酸作用會變得易溶於鹼中，及(B)一種光酸產生劑。

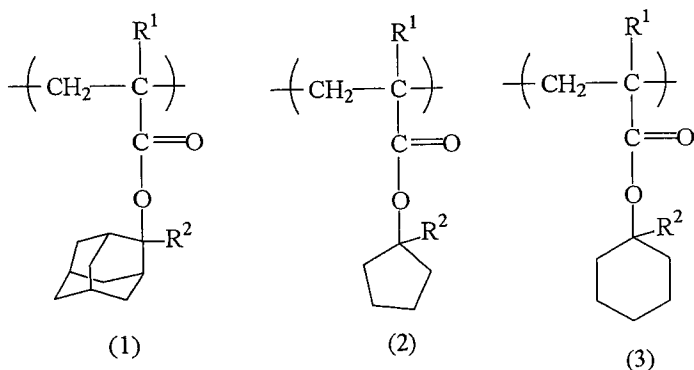


陸、英文發明摘要

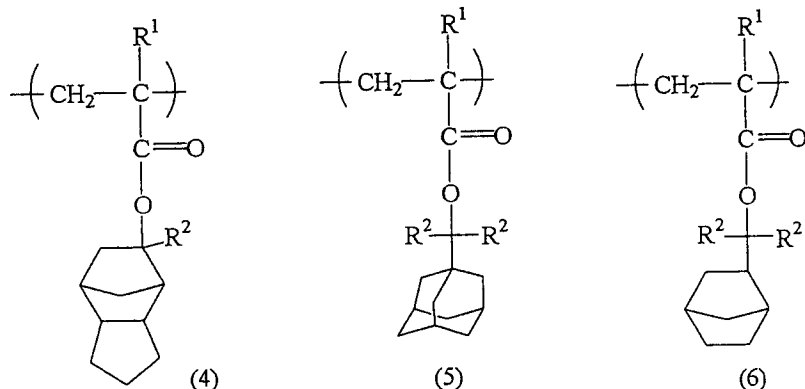
發明之名稱：

ITIVE RESIN COMPOSITION

A radiation-sensitive resin composition comprising (A) a resin comprising at least two recurring units of the formulas (1)-(6) in the total amount of 5-70 mol%, but each in the amount of 1-49 mol%, the resin being insoluble or scarcely soluble in alkali, but becoming easily soluble in alkali by the action of an acid, and (B) a photoacid generator.

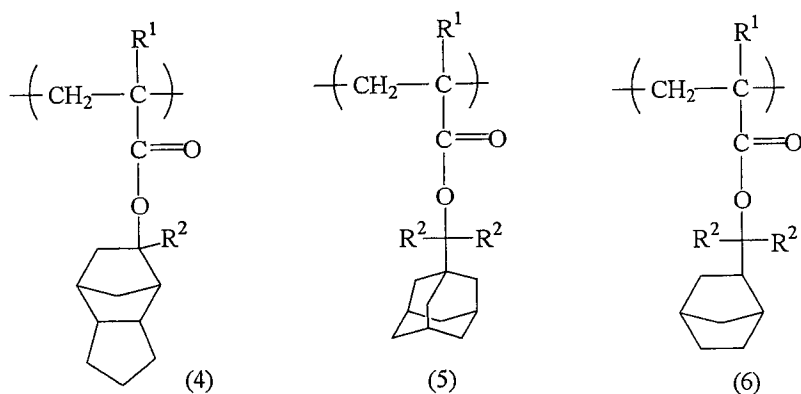


伍、中文發明摘要



其中 R^1 為氫或甲基且 R^2 為經取代或未取代的帶有 1-4 個碳原子的烷基基團。此樹脂組成物可作為化學放大型光阻，其具有對輻射的高透明度、敏感性、解析度、乾燥蝕刻抗性、及圖案剖面曲線。

陸、英文發明摘要



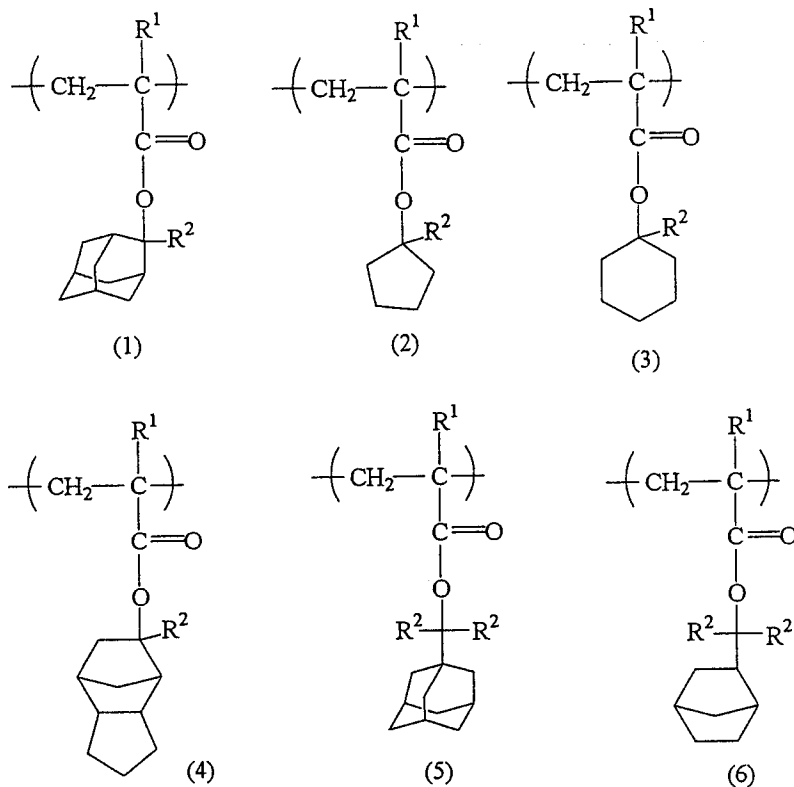
wherein R^1 is a hydrogen or methyl and R^2 is a substituted or unsubstituted alkyl group having 1-4 carbon atoms. The resin composition is useful as a chemically amplified resist having high transmittance of radiation, sensitivity, resolution, dry etching resistance, and pattern profile.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種輻射敏感性樹脂組成物，其包含：

(A)內含以下式(1)-(6)重複單元中至少二種的樹脂，

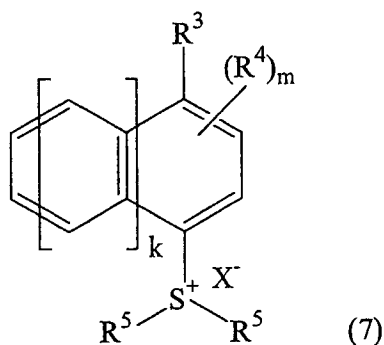


其中 R^1 代表氫原子或甲基基團且 R^2 代表經取代或未取代的帶有 1-4 個碳原子的烷基基團，二或更多個 R^2 基團可能相同或不同，其中重複單元的總量為 5-70 莫耳%，但個別重複單元的含量在 1-49 莫耳%，此樹脂不溶或幾乎不溶於鹼中，但經由酸的作用會變得易溶於鹼中，及

(B)光酸產生劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之輻射敏感性樹脂組成物，其中光酸產生劑(B)為由式(7)所示的化合物，

(2)



其中 R^3 代表氫原子、羥基基團、線性或分枝的帶有 1-10 個碳原子的烷基基團、線性或分枝的帶有 1-10 個碳原子的烷氧基基團、或線性或分枝的帶有 2-11 個碳原子的烷氧基羰基基團， R^4 代表線性或分枝的帶有 1-10 個碳原子的烷基基團， R^5 個別地代表線性或分枝的帶有 1-10 個碳原子的烷基基團、經取代或未取代的苯基基團、或經取代或未取代的萘基基團，或二個 R^5 基團鍵結而形成經取代或未取代的帶有 2-10 個碳原子之二價基團， k 為 0 至 2 之整數， X^- 代表由式 $R^6C_nF_{2n}SO_3^-$ 所代表之陰離子（其中 R^6 代表氟原子或經取代或未取代的單價烴基團且 n 為 1 至 10 之整數），且 m 為 1 至 10 之整數。

3. 如申請專利範圍第 1 項之輻射敏感性樹脂組成物，其中將樹脂 (A) 與光酸產生劑 (B) 溶在一溶劑之中，該溶劑包含至少一種由丙二醇單甲基醚乙酸酯、2-庚酮、及環己酮中所選出的化合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之輻射敏感性樹脂組成物，其中樹脂 (A) 包含至少二種由式 (1)-(3) 的重複單元中所選出的重複單元。

5. 如申請專利範圍第 1 項之輻射敏感性樹脂組成物

(3)

，其中樹脂(A)包含至少一種由 R^2 為甲基基團的式(1)-(3)重複單元所組成類群中選出的重複單元，與至少一種由 R^2 為除了甲基基團以外的基團的式(1)-(3)重複單元所組成類群中選出的重複單元。

6. 如申請專利範圍第 1 項之輻射敏感性樹脂組成物，其中樹脂(A)包含至少一種 R^2 為甲基基團的式(6)重複單元，與至少一種由式(1)-(3)重複單元中所選出的重複單元。

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