

公告本
-----

# 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：96149743

※申請日期：96年12月24日

※IPC分類：G03F7/039, (2006.01)

7/004, (2006.01)

G03F7/038, (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

## 一、發明名稱：

(中) 正型光阻材料及圖型之形成方法

(英) Positive resist composition and patterning process

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 小林知洋

(英) KOBAYASHI, TOMOHIRO

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 大澤洋一

(英) OHSAWA, YOUICHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 谷口良輔

(英) TANIGUCHI, RYOSUKE

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

## 四、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：

公告本
-----

# 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：96149743

※申請日期：96年12月24日

※IPC分類：G03F 7/039, (2006.01)

7/004, (2006.01)

G03F 7/028, (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

## 一、發明名稱：

(中) 正型光阻材料及圖型之形成方法

(英) Positive resist composition and patterning process

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 小林知洋

(英) KOBAYASHI, TOMOHIRO

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 大澤洋一

(英) OHSAWA, YOUICHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 谷口良輔

(英) TANIGUCHI, RYOSUKE

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

## 四、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 ; 2006/12/25 ; 2006-348203 有主張優先權

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明為有關一種（1）適合微細加工技術、具有優良解析性、且對於作為半色調光罩使用時之表面凹凸或微凹凸具有優良耐性之光阻材料，及（2）使用該光阻材料之圖型之形成方法。

### 【先前技術】

近年來，伴隨 LSI 之高集積化與高速度化，於尋求圖型線路微細化之過程中，已對於使用遠紫外線微影蝕刻術及真空紫外線微影蝕刻術之微細加工技術進行深入之開發。目前波長 248nm 之 KrF 準分子雷射光作為光源之光微影蝕刻術，已於半導體裝置之實際生產中擔任重要之位置，但為實現更微細化之目的，已對於利用波長 193nm 之 ArF 準分子雷射光進行研究，目前為止已用於部份之試驗生產技術中。但是，ArF 準分子雷射微影蝕刻術仍屬未成熟之技術，故於實際生產上仍殘留各式各樣之問題。

對應於 ArF 準分子雷射微影蝕刻術之光阻材料所尋求之特性，為於波長 193nm 中具有透明性，及乾蝕刻耐性，目前已有提案指出兼具該二者之材料，例如具有以 2-乙基-2-金剛烷基、2-甲基-2-金剛烷基為代表之具有高體積密度之酸分解性保護基的聚（甲基）丙烯酸衍生物作為基礎樹脂之光阻材料（專利文獻 1、專利文獻 2）。其後，亦有提出各種之材料，但就使用具有由高度透明

性之主鏈與具有高體積密度之三級烷基所保護之羧酸部份的樹脂等觀點，於各種情形中皆為相同者。

但是，一般使用作為羧酸之保護基之三級烷基，普遍具有低反應性，故對於需要形成微細之溝槽或孔穴之高解析性要求等之用途中，性能則為絕對的不足。

反應性為隨著曝光後熱處理溫度之提高而可提高至某種程度，但此時亦助長酸之擴散，而造成疏密依賴性或光罩忠實性之劣化，故整體而言，並無法增長解析性能。而若無法增長解析性能時，則欲製造微細化之半導體裝置則屬不可能之事項。

有關提高前述解析性之研究，目前已進行曝光裝置之改善及光阻材料之改善等方法。

半色調相位位移光罩，為設計為遮光部具有些許光透過能，且，透過光之相相位對於透過部為反轉方式之光罩。因逆相位之光的繞射而使圖型端部之光強度降低，其結果將會強調光學對比，而大幅提高解析性，故為先端微影蝕刻術中所不可欠缺之工具。

又，由光酸產生劑所產生之酸而容易形成去保護之酸不穩定基，具體而言例如使用羧酸之保護基之縮醛保護基的材料，以提高解析性等方式進行。

但是，該些材料與上述之半色調相位位移光罩組合時，因遮光部所透過之些許光線，將會引起非圖型區域之光阻的反應，而產生表面凹凸或隣接圖型之間之凹陷（side-lobe）。該些表面凹凸或微凹凸發生之頻率，依光罩透

過率或照明條件，或受圖型之設計所影響，其亦受到光阻材料極大之影響。特別是高反應性之縮醛保護基之情形中，因於較弱之光線照射下亦可進行反應，故對表面凹凸或微凹凸之耐性更為不足。

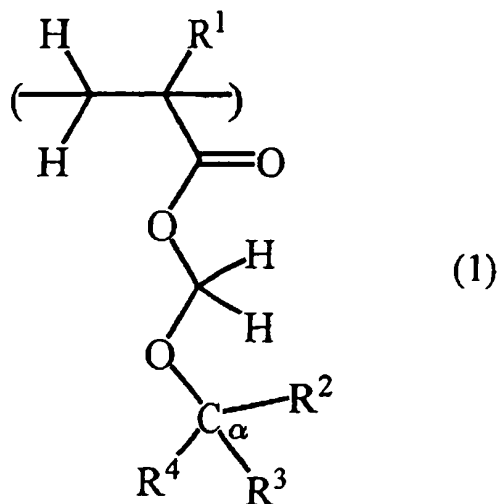
其中，更期待一種具有高反應性之酸不穩定基，且具有優良表面凹凸或微凹凸耐性之材料。

又，添加鹼性化合物以控制酸之擴散的方法係屬公知之方法（專利文獻 3）、亦有添加鹼性銨鹽類之方法（專利文獻 4）。該鹼性銨鹽實際上為與光阻溶劑之丙二醇單甲基醚乙酸酯或乳酸乙酯反應而分別生成乙酸鹽、乳酸鹽之物。但是，添加之氫氧化四甲基銨鹽等者為水溶液或甲醇溶液，故未處理下進行添加時，將會產生不必要之水、醇等不佳情形，而去除時，多必需使用濃縮之方式以去除低沸點物等煩雜之步驟。

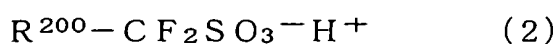
專利文獻 5 中，提出一種併用  $\alpha$  位經氟取代而發生磺酸之化合物與未經氟化之鏈烷磺酸銨鹽所得之具有較小疏密依賴性，特別是線路與空間之疏密依賴性較小之光阻材料。該效果雖未詳細記載，但推測應為經由曝光所產生之含氟磺酸與未經氟化之鏈烷磺酸銨鹽反應結果，使未經氟化之鏈烷磺酸與含氟磺酸銨鹽交換，使強酸（含氟磺酸）被弱酸（未經氟化之鏈烷磺酸）取代所得者。但，依所使用之高分子化合物等之酸不穩定基的種類的不同，而會有交換後之弱酸也會促進酸分解反應之進行，或相反的過度具有去保護抑制能，而會導致解析性不足之情形。

所示構造之鎊鹽 (C) 之正型光阻材料 (請求項 1)。

【化5】

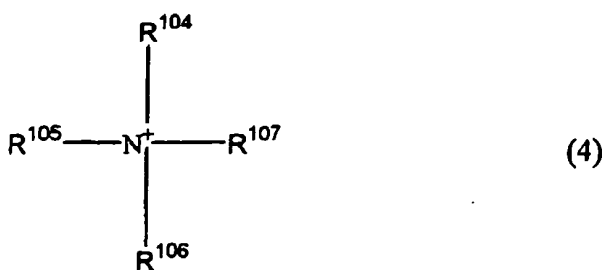
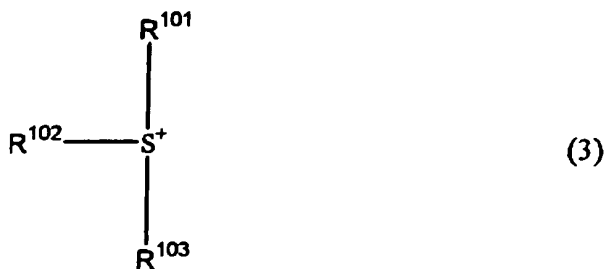


(式中，R<sup>1</sup> 為氫原子、甲基、或三氟甲基；R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 為各自獨立之氫原子，或可含有雜原子之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀之 1 價之烴基；又，R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 之中的 2 個以上可鍵結形成環，此時為可含有雜原子之碳數 1~20 之 2 價或 3 價之烴基。C<sub>α</sub> 係指 α 位之碳原子之意)



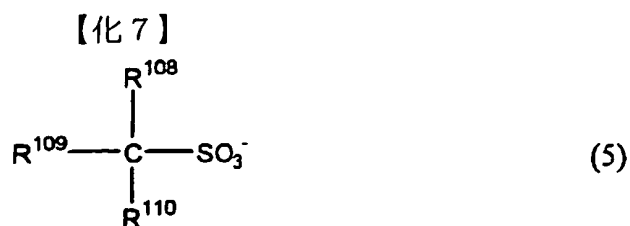
(式中，R<sup>200</sup> 為鹵素原子，或可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~23 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、芳烷基，或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可)。

【化6】

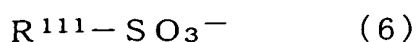


( 式中， $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$  為各自獨立之可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基、或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可；又， $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$  之中之 2 個以上相互鍵結並與式中之 S 共同形成環亦可。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  為各自獨立之氫原子，或可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基、或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可。又， $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  之中之 2 個以上相互鍵結並與式中之 N 共同形成環亦可。 )

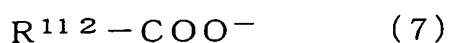




( 式中， $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$  為各自獨立之氫原子、或氟以外之鹵素原子，或可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基、或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可；又， $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$  中之 2 個以上相互鍵結而形成環亦可 )。



( 式中， $R^{111}$  為碳數 1~20 之芳基；該芳基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可；又，可被碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基以一個或複數個取代亦可 )。

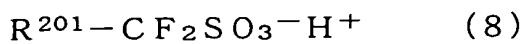


( 式中， $R^{112}$  為可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基、或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可 )。

該些本發明之光阻材料，為組合各別具有特定構造之樹脂成份 ( A )、光酸產生劑 ( B )、鎊鹽 ( C ) 所得者，而可抑制樹脂成份 ( A ) 之縮醛保護基所特有之過度去保護反應。即，本發明之光阻材料可顯示出適度之去保護抑

制能，而維持解析性的同時，而改善微少曝光量區域之溶解，即，可改善使用半色調相位位移光罩時之表面凹凸或微凹凸耐性。因此，使用該光阻材料時，可進行極高精度之微細加工。

此時，前述光酸產生劑（B）所發生之磺酸以下述通式（8）所示者為佳（請求項2）。



（式中， $R^{201}$ 為可含有醚基、酯基、羰基之碳數1~23之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、芳烷基、或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可，但並非全氟烷基）。

如前所述般，前述光酸產生劑（B）所發生之磺酸若非為全氟鏈烷磺酸時，以其對環境之負擔較小而為較佳。

又，前述光酸產生劑（B）所發生之磺酸為下述通式（9）所示者（請求項3），或下述通式（10）所示者為佳（請求項4）。



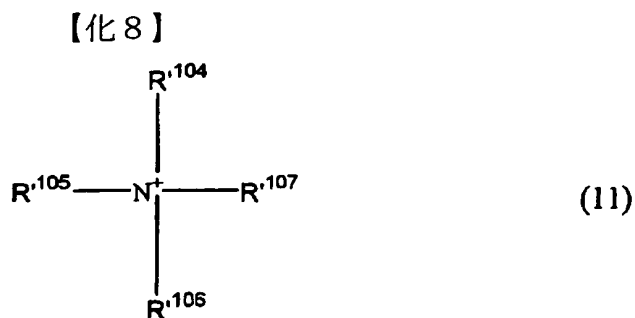
（式中， $R^{202}$ 為氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數取代所得，或未取代之碳數1~20之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，或氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數取代所得，或未取代之碳數6~14之芳基）。



(式中， $R^{203}$  為氫原子被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數取代所得，或未取代之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，或氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數取代所得，或未取代之碳數 6~14 之芳基)。

如前所述般，前述光酸產生劑 (B) 所發生之磺酸為含有酯基者時，除於 ArF 浸液曝光之際可抑制對水之溶出以外，亦較少受到晶圓上殘留之水的影響，故可抑制缺陷之發生。又，於裝置製作後之光阻廢液處理之際，因酯部位被鹼水解，故可變換為具有更低低分子量之低蓄積性化合物，以燃燒進行廢棄之際，亦因氟取代率較低，故燃燒性較高。

又，前述鎩鹽 (C) 之陽離子以下述通式 (11) 所示之 4 級鎩鹽為更佳 (請求項 5)。



(式中， $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  為各自獨立之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基； $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  之中之 2 個以上可相互鍵結並與式中之 N 共同形成環亦可)。

如前所述般，前述鎩鹽 (C) 之陽離子為通式 (11)

所示之 4 級銨鹽時，因氮原子上並未存在氫原子，故即使與其他強鹼性之含氮有機化合物共存下，也不會引起質子移動，而具有優良之長期保存安定性。

又，前述樹脂成份（A）之表示重複單位之通式（1）以具有下述任一者為佳，

（I）不存在與前述  $\alpha$  位之碳原子之  $C\alpha$  鍵結之  $\beta$  位的碳原子的構造

（II）存在前述  $\alpha$  位之碳原子之  $C\alpha$  鍵結之  $\beta$  位的碳原子，且該  $\beta$  碳原子上不存在氫原子之構造

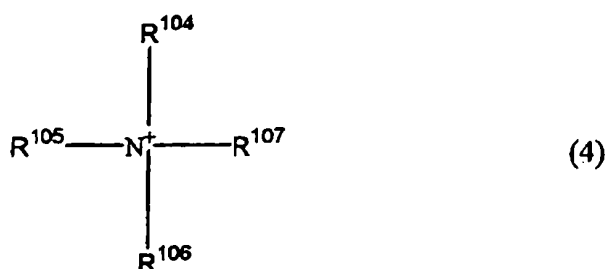
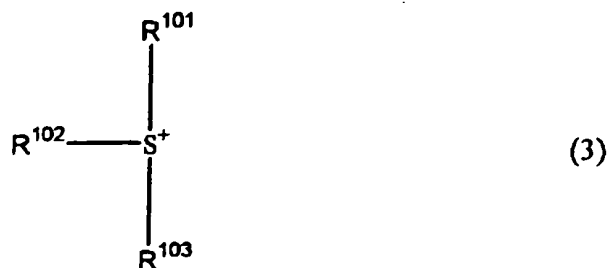
（III）具有前述  $\alpha$  位之碳原子之  $C\alpha$  為橋頭之縮合環之構造

（IV）具有包含前述  $\alpha$  位之碳原子之  $C\alpha$  的縮合環，且該  $C\alpha$  所鍵結之  $\beta$  位之碳原子中，1 個至 3 個之  $\beta$  碳原子為該縮合環之橋頭，非該橋頭之  $\beta$  碳原子上不存在氫原子之構造（請求項 6）。

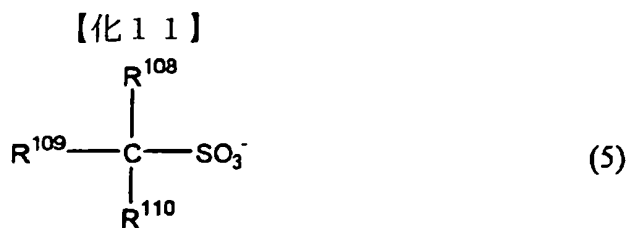
前述樹脂成份（A）之表示重複單位之通式（1），為上述（I）～（IV）中任一者之構造時，幾乎不會引起因  $\beta$  - 解離反應所造成之羧酸部份之去保護現象。因此，可降低過度去保護之疑慮，使用含有前述樹脂成份（A）之正型光阻材料時，可實現更高之解析性能與優良之疏密依賴性、光罩忠實性等。

又，本發明提供一種至少包含將上述任一項記載之正型光阻材料塗佈於基板之步驟，與，加熱處理後，使用高能量線曝光之步驟，與使用顯影液進行顯影之步驟為特徵

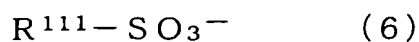
【化10】



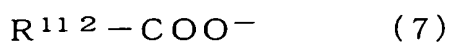
( 式中， $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$  為各自獨立之可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基、或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代；又， $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$  之中之 2 個以上相互鍵結並與式中之 S 共同形成環亦可； $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  為各自獨立之氫原子，或可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基、或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可；又， $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  之中之 2 個以上相互鍵結並與式中之 N 共同形成環 )



(式中， $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$  為各自獨立之氫原子、或氟以外之鹵素原子，或可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基、或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可；又， $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$  中之 2 個以上相互鍵結而形成環)



(式中， $R^{111}$  為碳數 1~20 之芳基；該芳基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代；又，可被碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基以一個或複數個取代)



(式中， $R^{112}$  為可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基、或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可)

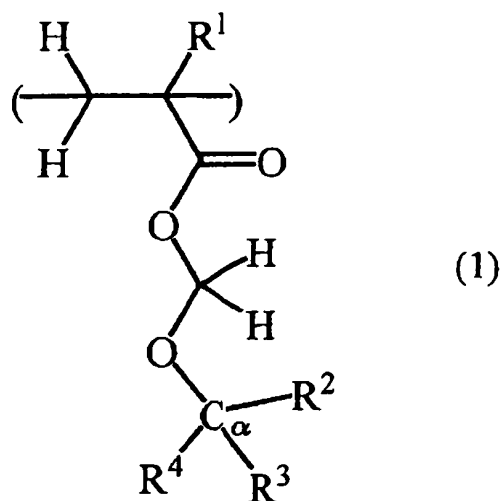
以下，將對本發明之光阻材料進行詳細說明。

又，以下說明中，化學式所表示之構造中因存在不對稱碳，故會有得到鏡像異構物 (enantiomer) 或非鏡像異構物 (diastereomer) 之情形，於該情形中，將以一個結

構式代表其異構物。該些異構物可單獨使用，或以混合物使用皆可。

本發明之光阻材料，為含有具有下述通式（1）所示重複單位之樹脂成份（A）。前述重複單位為具有經由酸之作用而分解之被縮醛保護基所保護之羧酸部份。

【化12】



於該通式（1）中， $R^1$  為氫原子、甲基、或三氟甲基； $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  為各自獨立之氫原子、或可含有雜原子之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀之 1 價之烴基，具體而言例如甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、*tert*-戊基、*n*-戊基、*n*-己基、環戊基、環己基、乙基環戊基、丁基環戊基、乙基環己基、丁基環己基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基、及該些基之任意碳-碳鍵結間插入有  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NH-$  等雜原子團所得之基，或，任意之氫原子被  $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CHO$ 、 $-CO_2H$  等官能基所取代之基等

。  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  可相互為相同或不同。又， $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  中之 2 個或 3 個可鍵結形成環，此時所鍵結之 2 個或 3 個之可含有雜原子之碳數 1~20 的二價或三價之烴基，具體而言例如上述例示之基中去除 1 個或 2 個氫原子所得之二價或三價之基。

$C\alpha$  係指  $\alpha$  位為碳原子之意。

此時，前述樹脂成份 (A) 之表示重複單位之通式 (1) 以任一由下述構造 (I) ~ (IV) 所取出者為佳。

(I) 不存在與前述  $\alpha$  位之碳原子之  $C\alpha$  鍵結之  $\beta$  位的碳原子的構造

(II) 存在前述  $\alpha$  位之碳原子之  $C\alpha$  鍵結之  $\beta$  位的碳原子，且該  $\beta$  碳原子上不存在氫原子之構造

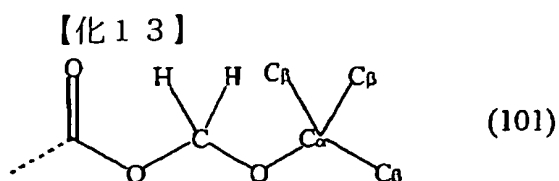
(III) 具有前述  $\alpha$  位之碳原子之  $C\alpha$  為橋頭之縮合環之構造

(IV) 具有包含前述  $\alpha$  位之碳原子之  $C\alpha$  的縮合環，且該  $C\alpha$  所鍵結之  $\beta$  位之碳原子中，1 個至 3 個之  $\beta$  碳原子為該縮合環之橋頭，非該橋頭之  $\beta$  碳原子上不存在氫原子之構造。

如此，前述樹脂成份 (A) 之表示重複單位之通式 (1)，為任一上述構造 (I) ~ (IV) 之情形時，幾乎不會引起因通式 (1) 之羧酸部份的  $\beta$ -解離反應所造成之去保護。因此，可降低過度去保護之疑慮，使用含有前述樹脂成份 (A) 之正型光阻材料時，可實現更高之解析性能與優良之疏密依賴性、光罩忠實性等。



又， $\beta$  位之碳原子（以下，亦稱爲  $C\beta$ ），係指  $\alpha$  位之碳原子（以下，亦稱爲  $C\alpha$ ）所直接鍵結之 1 個至 3 個之碳原子。 $C\beta$  存在 3 個之情形中， $C\alpha$  與  $C\beta$  之關係係如下述式（101）所示。式（101）中， $C\beta$  存在 3 個之情形中的上述通式（1）中之羧酸部份係如以下所示。



（式中，虛線爲表示鍵結於通式（1）之主鏈之部位）

以下，將鍵結於上述  $C\alpha$  之氫原子稱爲  $H\alpha$ ，鍵結於上述  $C\beta$  之氫原子稱爲  $H\beta$ 。

上述  $C\beta$  上存在氫原子（ $H\beta$ ）時，經由下述式（X1）所示反應機構，使通式（1）之羧酸部份的去保護係經由  $\beta$ -解離反應以進行，而生成與羧酸對應之烯烴化合物。該  $\beta$ -解離反應於原理上僅於酸觸媒之存在下進行反應，故僅限於存在基質之保護化羧酸之情形下可持續引起反應。

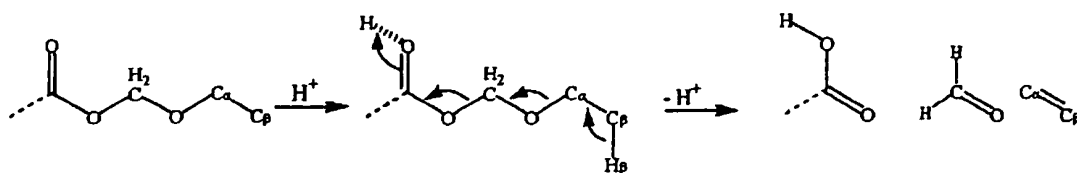
但是，通式（1）中不存在上述構造（I） $C\beta$  之構造，或（II） $C\beta$  上不存在氫原子（ $H\beta$ ）之構造時，於作爲中間體之碳陽離子之碳骨架的轉移等不會對存在  $H\beta$  之構造產生變化之前提下，去保護則無法經  $\beta$ -解離反應而進行。

又，光阻系內存在親核劑（Nucleophile）時，可造成分解反應之進行，例如親核劑以使用水或醇爲例時，會依

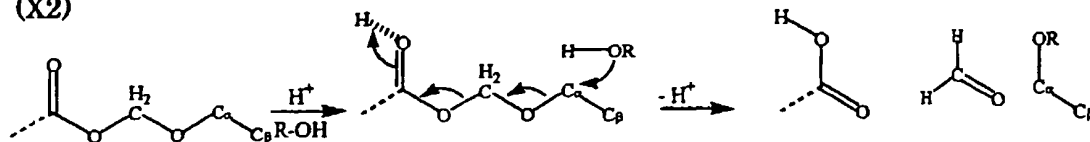
下述式 (X2) 所示機構而分解。(X2) 之反應可於水或醇等親核劑於共存下進行，故即使酸觸媒大量存在下，該反應也不會在超過親核劑之存在量下進行。因此，在親核劑所限定之共存量受到適度反應之抑制時，則不會引起極端之化學增幅性，即，對於疏密依賴性或光罩忠實性等所要求之特性將可發揮出極優良之性能。

【化 1 4】

(X1)



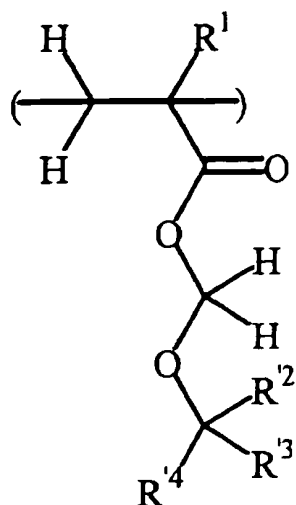
(X2)



(式中，虛線為表示鍵結於重複單位之主鏈之部位。R 為氫原子或一價之取代基)

上述構造 (I) 或 (II) 所示之本發明之重複單位，為下述通式 (1-1) 所示者。

【化 1 5】



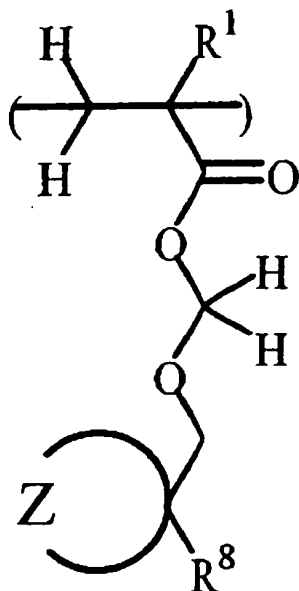
(1-1)

通式 (1-1) 中， $R^1$  為氫原子、甲基、或三氟甲基； $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  為各自獨立之氫原子或  $CR^5R^6R^7$ ； $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  分別獨立為可含有雜原子之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀之 1 價之烴基，具體而言例如甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、*tert*-戊基、*n*-戊基、*n*-己基、環戊基、環己基、乙基環戊基、丁基環戊基、乙基環己基、丁基環己基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基、及該些基之任意碳-碳鍵結間插入有  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NH-$  等雜原子團所得之基，或，任意之氫原子被  $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CHO$ 、 $-CO_2H$  等官能基所取代之基等； $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  可相互為相同或不同；又， $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  中之 2 個或 3 個可鍵結形成環，此時所鍵結之 2 個或 3 個之可含有雜原子之碳數 1~20 的二價或三價之烴基，具體而言例如上述例示

之基中去除 1 個或 2 個氫原子所得之二價或三價之基。

上述構造 (I) 或 (II) 所示之本發明之重複單位，更佳為下述通式 (1-2) 所示者。

【化 16】



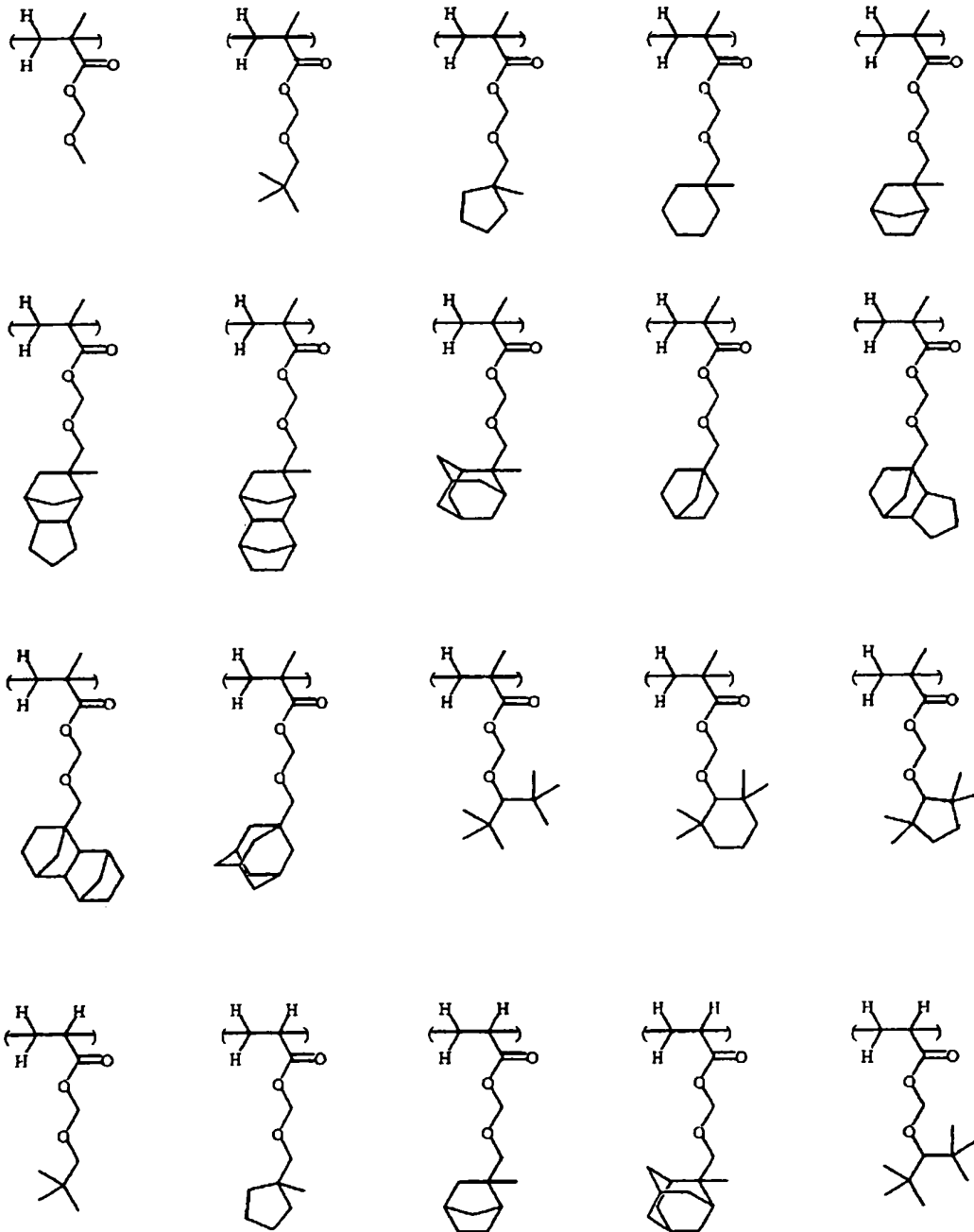
(1-2)

通式 (1-2) 中， $R^1$  為氫原子、甲基，或三氟甲基。 $R^8$  為可含有雜原子之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀之 1 價之烴基，具體而言例如甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、*tert*-戊基、*n*-戊基、*n*-己基、環戊基、環己基、乙基環戊基、丁基環戊基、乙基環己基、丁基環己基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基、及該些基之任意碳-碳鍵結間插入有  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NH-$  等雜原子團所得之基，或，任意之氫原子被  $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CHO$ 、 $-CO_2H$  等官能基所取代之基等； $Z$  為可與鍵結之碳原子共同形成碳數 3

~ 20 之脂環構造的二價之烴基，所形成之環的具體例如，環戊烷、環己烷、降冰片烷、二環 [2.2.2] 辛烷、金剛烷、三環 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 癸烷、四環 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十一烷，及該些環上之任意氫原子被烷基等所取代者等例示。

上述通式 (1-1) 及 (1-2) 所示之重複單位之具體例如以下所示者，但並非限定於此等。

【化 17】



又，如上所述般，表示前述樹脂成份（A）之重複單位之通式（1）的較佳構造，其他例如以下之（III）（IV）。

（III）具有前述 $\alpha$ 位之碳原子之 $C\alpha$ 為橋頭之縮合環之構造

（IV）具有包含前述 $\alpha$ 位之碳原子之 $C\alpha$ 的縮合環，且該 $C\alpha$ 所鍵結之 $\beta$ 位之碳原子中，1個至3個之 $\beta$ 碳原子為該縮合環之橋頭，非該橋頭之 $\beta$ 碳原子上不存在氫原子之構造。

上述構造（III）之情形中，例如下述式（X3）所示般，平面式上雖感覺 $C\beta$ 上之氫原子似乎有解離之情形，但於移轉等而未改變碳碳骨架之情形下，實際上因立體等原因使雙重鍵結並未進入橋頭位置，故無法依 $\beta$ -解離反應而引起去保護。

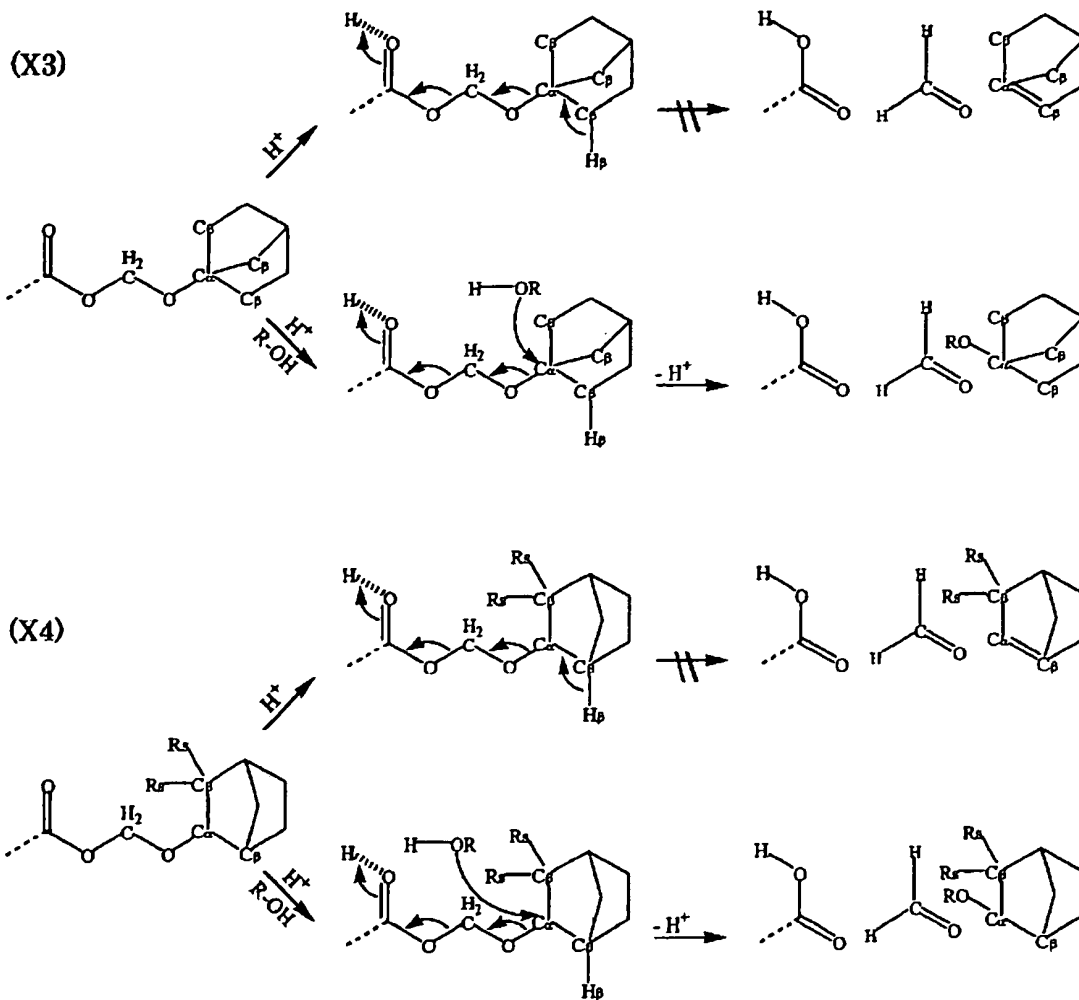
上述構造（IV）之情形亦為相同，如下述式（X4）所示般， $C\beta$ 上之氫原子並未產生解離，故也不會依 $\beta$ -解離反應而引起去保護。

又，上述構造（III）、（IV）中任一情形下，去保護皆與親核劑於共存下進行，因其具高反應性故反應本身可迅速地進行，且不會無秩序地擴張。因此，使用具有該些構造之樹脂成份的光阻材料時，可實現高解析性能與優良之疏密依賴性、光罩忠實性等。

又，下述式中，上述構造（III）、（IV）之縮合環例如降冰片烷（二環[2.2.2]庚烷），其他較佳之縮合環，

例如二環 [2.2.2]辛烷、金剛烷、三環 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷、四環 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十一烷等例示。

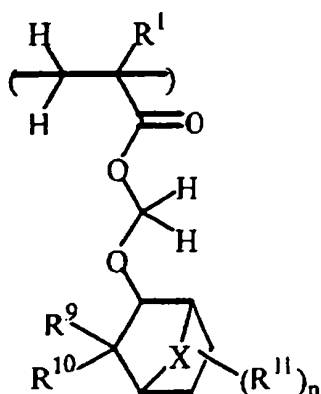
## 【化18】



(式中，虛線為鍵結於重複單位之主鏈之部位。R 為氫原子或一價之取代基。Rs 為一價之取代基)

上述構造 (IV) 之本發明之重複單位，較佳為下述通式 (1-3) 所示者。

【化19】



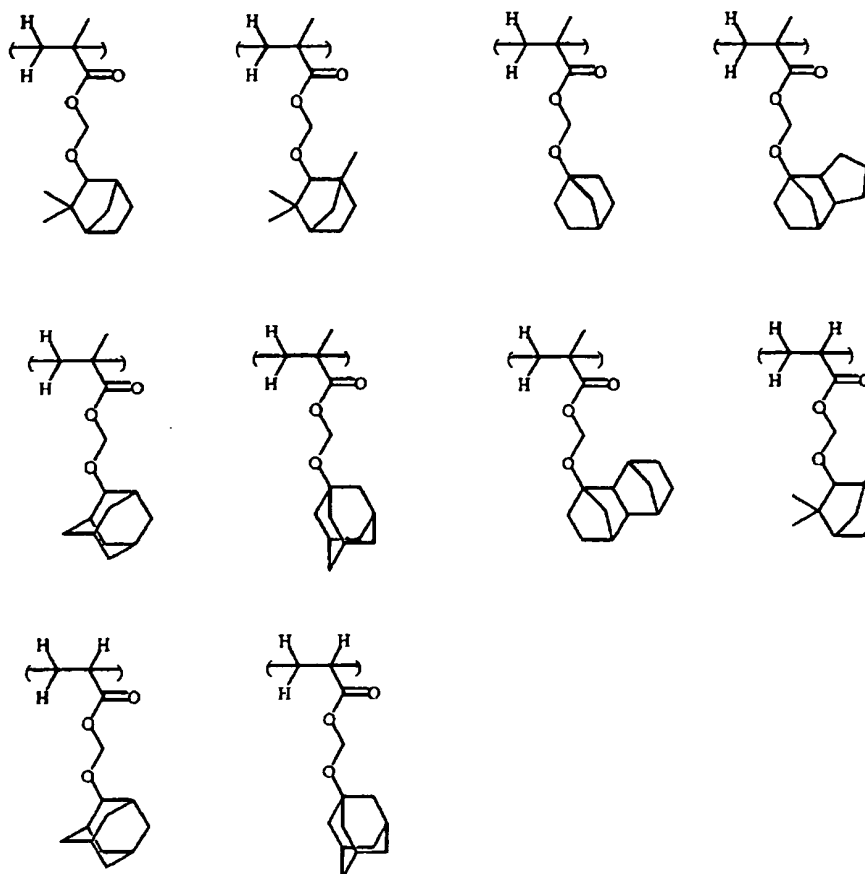
(1-3)

通式 (1-3) 中， $R^1$  為氫原子、甲基，或三氟甲基。 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  為各自獨立之可含有雜原子之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀之 1 價之烴基，具體而言例如甲基、乙基、丙基、異丙基、 $n$ -丁基、 $sec$ -丁基、 $tert$ -丁基、 $tert$ -戊基、 $n$ -戊基、 $n$ -己基、環戊基、環己基、乙基環戊基、丁基環戊基、乙基環己基、丁基環己基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基、及該些基之任意碳-碳鍵結間插入有  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NH-$  等雜原子團所得之基，或，任意之氫原子被  $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CHO$ 、 $-CO_2H$  等官能基所取代之基等； $n$  個  $R^{11}$  可鍵結於環上之任一位置皆可。 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  中之 2 個，或任意之 2 個的  $R^{11}$  可鍵結形成環亦可，此時為鍵結 2 個，且可含有雜原子之碳數 1~20 之二價之烴基，具體而言例如與  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  之二價之情形所例示之內容為相同之內容。 $X$  為  $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-O-$ ，或  $-S-$ 。 $n$  為 0~4 之整數。



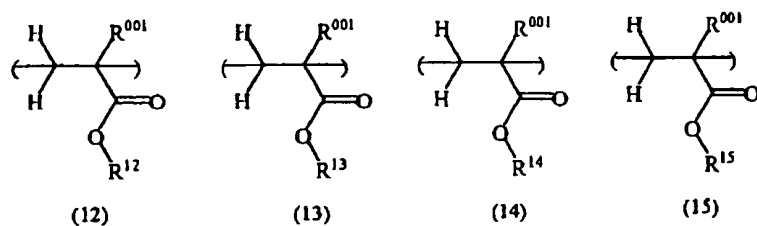
包含上述通式 (1-3) 所示重複單位，上述構造 (III) 或 (IV) 之本發明之重複單位之具體例如以下所例示者，但並非限定於此。

## 【化20】



本發明之樹脂成份 (A)，除上述通式 (1) 所示之重複單位以外，亦可含有下述通式 (12)、(13)、(14) 及 (15) 所選出之 1 種以上作為重複單位。

## 【化21】



式中， $R^{001}$  為各自獨立之氫原子、甲基、或三氟甲基

。
   
 $R^{12}$  為氫原子，或碳數 1~15 之含氟取代基，含有由羧基、羥基所選出之至少 1 種之基的一價之烴基，具體而言例如氫原子、羧基乙酯、羧基丁基、羧基環戊基、羧基環己基、羧基降冰片烷基、羧基金剛烷基、羥乙酯、羥基丁基、羥基環戊基、羥基環己基、羥基降冰片烷基、羥基金剛烷基、[2,2,2-三氟-1-羥基-1-(三氟甲基)乙基]環己基、雙[2,2,2-三氟-1-羥基-1-(三氟甲基)乙基]環己基等例示。

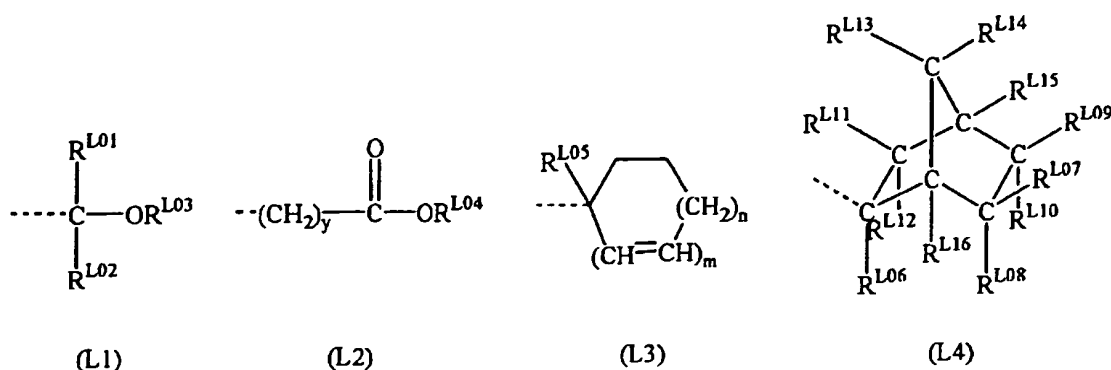
$R^{13}$  為碳數 3~15 之含有  $-CO_2-$  部份構造之一價之烴基，具體而言，例如 2-酮基氧雜戊環-3-基、4,4-二甲基-2-酮基氧雜戊環-3-基、4-甲基-2-酮基噁烷-4-基、2-酮基-1,3-二氧雜戊環-4-基甲基、5-甲基-2-酮基氧雜戊環-5-基等。

$R^{14}$  為碳數 7~15 之含有多環式烴基或多環式烴基之烷基，具體而言例如降冰片烷基、二環[3.3.1]壬基、三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基、降冰片烷基甲基、金剛烷基甲基等。

$R^{15}$  為酸不穩定基。酸不穩定基可使用各種基團，例如可被後述之光酸產生劑所發生之酸而被去保護之基，其亦可使用以往之光阻材料，特別是增強化學型光阻材料中所使用之公知的任一酸不穩定基，具體而言例如下述式 (L1) 至 (L4) 所示之基，碳數 4 至 20、較佳為 4 至 15 之三級烷基，各烷基為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基，碳數 4

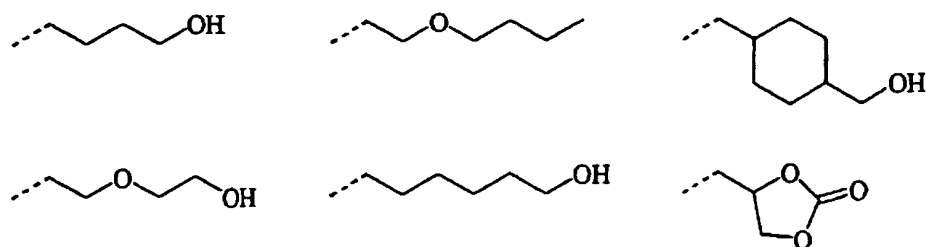
至 20 之氧代烷基等。

【化 2 2】



上述式中，虛線為鍵結鍵。式中， $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$  為氫原子或碳數 1 至 18，較佳為 1 至 10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，具體例如氫原子、甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、*n*-辛基、金剛烷基等； $R^{L03}$  為碳數 1 至 18，較佳為 1 至 10 之可含有氧原子等雜原子之 1 價烴基、直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，或其氫原子之一部分可被羥基、烷氧基、氧代基、胺基、烷胺基所取代者，具體而言，直鏈狀、分支狀或環狀之烷基例如與上述  $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$  為相同之內容，取代烷基例如下述之基等。

【化 2 3】



$R^{L01}$  與  $R^{L02}$ 、 $R^{L01}$  與  $R^{L03}$ 、 $R^{L02}$  與  $R^{L03}$  可相互鍵結並與其所鍵結之碳原子或氧原子共同形成環亦可，形成環

之情形時， $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$ 、 $R^{L03}$  分別為碳數 1~18，較佳為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之伸烷基。

$R^{L04}$  為碳數 4 至 20、較佳為 4 至 15 之三級烷基、各烷基各自為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之酮基烷基或上述式 (L1) 所示之基；三級烷基之具體例如 *tert*-丁基、*tert*-戊基、1,1-二乙基丙基、2-環戊基丙烷-2-基、2-環己基丙烷-2-基、2-(二環[2.2.1]庚烷-2-基)丙烷-2-基、2-(金剛烷-1-基)丙烷-2-基、2-(三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基-8-基)丙烷-2-基、2-(四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二環-3-基)丙烷-2-基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基、8-甲基-8-三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基、8-乙基-8-三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基、3-甲基-3-四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二烷基、3-乙基-3-四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二烷基等例示，三烷基矽烷基，具體之例示如三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、二甲基-*tert*-丁基矽烷基等，酮基烷基之具體例示如 3-酮基環己基、4-甲基-2-酮基噁烷-4-基、5-甲基-2-酮基環戊烷-5-基等。 $y$  為 0~6 之整數。

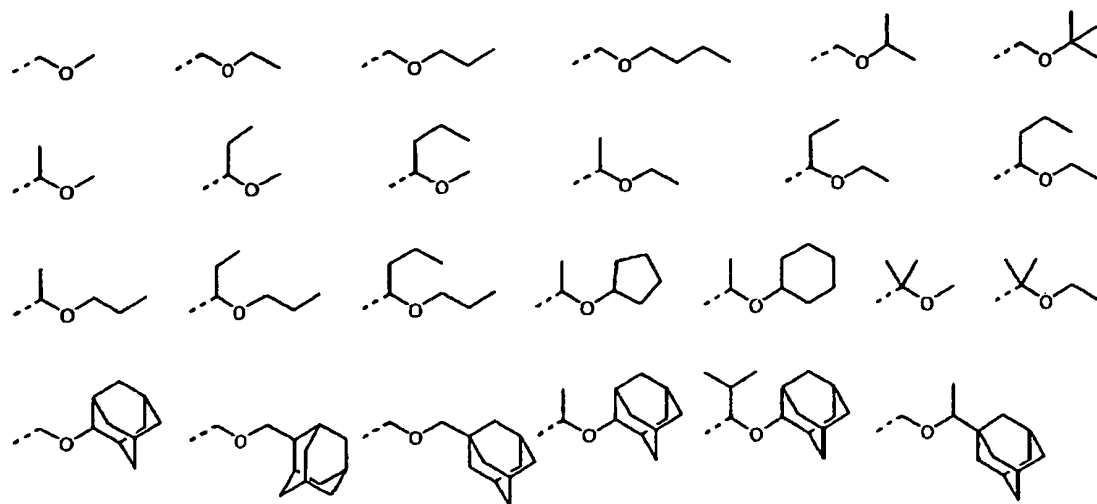
$R^{L05}$  為碳數 1 至 10 之可被取代之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或碳數 6 至 20 之可被取代之芳基，可被取代之烷基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、*tert*-戊基、*n*-戊基、*n*-己基、環

戊基、環己基、二環[2.2.1]庚基等直鏈狀、分支狀或環狀烷基，其氫原子之一部份可被羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、酮基、胺基、烷基胺基、氰基、氫硫基、烷硫基、磺基等所取代者；可被取代之芳基之具體例示如苯基、甲基苯基、萘基、蔥基、菲基、芘基等。m 為 0 或 1，n 為 0、1、2、3 中之任一數，且為滿足  $2m+n=2$  或 3 之數目。

$R^{L06}$  為碳數 1 至 10 之可被取代之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或為碳數 6 至 20 之可被取代之芳基，其具體例如與  $R^{L05}$  相同內容者。 $R^{L07}$  至  $R^{L16}$  為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之 1 價烴基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基、n-辛基、n-壬基、n-癸基、環戊基、環己基、環戊甲基、環戊乙基、環戊丁基、環己甲基、環己乙基、環己丁基等直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，其氫原子之一部份可被羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、酮基、胺基、烷基胺基、氰基、氫硫基、烷硫基、磺基等所取代者； $R^{L07}$  至  $R^{L16}$  中，其相互 2 種可鍵結並與其鍵結之碳原子共同形成環（例如， $R^{L07}$  與  $R^{L08}$ 、 $R^{L07}$  與  $R^{L09}$ 、 $R^{L08}$  與  $R^{L10}$ 、 $R^{L09}$  與  $R^{L10}$ 、 $R^{L11}$  與  $R^{L12}$ 、 $R^{L13}$  與  $R^{L14}$  等）亦可，此時，碳數 1 至 15 之 2 價烴基，具體之例示如上述 1 價烴基所例示之內容中去除 1 個氫原子所得者；又， $R^{L07}$  至  $R^{L16}$  於相鄰接之碳進行鍵結時可無須夾有其他原子而鍵結，形成雙鍵（例如  $R^{L07}$  與  $R^{L09}$ 、 $R^{L09}$  與  $R^{L15}$ 、 $R^{L13}$  與  $R^{L15}$  等）。

上式 (L1) 所示酸不穩定基中，具有直鏈狀或分支狀之取代基之具體例如下述之基。

## 【化 2 4】



上述式 (L1) 所示酸不穩定基中之環狀取代基之具體例如四氫呋喃 - 2 - 基、2 - 甲基四氫呋喃 - 2 - 基、四氫吡喃 - 2 - 基、2 - 甲基四氫吡喃 - 2 - 基等。

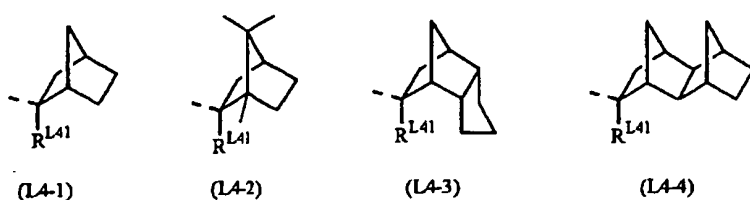
上述式 (L2) 所示酸不穩定基中之具體例如 tert - 丁氧羰基、tert - 丁氧羰甲基、tert - 戊氧羰基、tert - 戊氧羰甲基、1,1 - 二乙基丙氧羰基、1,1 - 二乙基丙氧羰甲基、1 - 乙基環戊基氧羰基、1 - 乙基環戊基氧羰甲基、1 - 乙基 - 2 - 環戊烯氧羰基、1 - 乙基 - 2 - 環戊烯氧羰甲基、1 - 乙氧乙氧羰甲基、2 - 四氫吡喃氧羰甲基、2 - 四氫呋喃氧羰甲基等。

上述式 (L3) 所示酸不穩定基之具體例示如 1 - 甲基環戊基、1 - 乙基環戊基、1 - n - 丙基環戊基、1 - 異丙基環戊基、1 - n - 丁基環戊基、1 - sec - 丁基環戊基、1 - 環己基環戊基、1 - (4 - 甲氧基丁基) 環戊基、1 - (二

環 [2.2.1]庚烷 - 2 - 基 ) 環戊基、1 - ( 7 - 氧雜二環 [2.2.1]庚烷 - 2 - 基 ) 環戊基、1 - 甲基環己基、1 - 乙基環己基、1 - 甲基 - 2 - 環戊烯基、1 - 乙基 - 2 - 環戊烯基、1 - 甲基 - 2 - 環己烯基、1 - 乙基 - 2 - 環己烯基等。

上述式 ( L4 ) 所示酸不穩定基之具體例示如下述式 ( L4 - 1 ) 至 ( L4 - 4 ) 所示之基為佳。

## 【化 2 5】

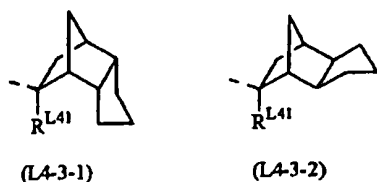


上述通式 ( L4 - 1 ) ~ ( L4 - 4 ) 中，虛線為鍵結位置及鍵結方向。R<sup>L41</sup> 係分別獨立表示碳數 1 ~ 10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基等一價烴基，具體例有甲基、乙基、丙基、異丙基、n - 丁基、sec - 丁基、tert - 丁基、tert - 戊基、n - 戊基、n - 己基、環戊基、環己基等。

上述通式 ( L4 - 1 ) ~ ( L4 - 4 ) 可以鏡像異構物 ( enantiomer ) 或非鏡像異構物 ( diastereomer ) 存在，但是上述通式 ( L4 - 1 ) ~ ( L4 - 4 ) 代表該立體異構物之全部。該立體異構物可單獨使用或以混合物形式使用。

例如，上述通式 ( L4 - 3 ) 係代表選自下述式 ( L4 - 3 - 1 )、( L4 - 3 - 2 ) 所示之基之 1 種或 2 種的混合物。

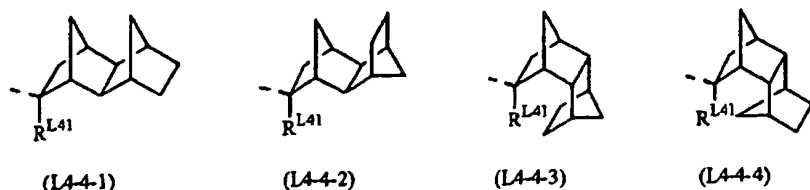
## 【化 2 6】



(式中， $R^{L41}$  係與前述為相同之內容)

上述通式 (L4-4) 係代表選自下述式 (L4-4-1) ~ (L4-4-4) 所示之基之 1 種或 2 種的混合物。

【化 27】

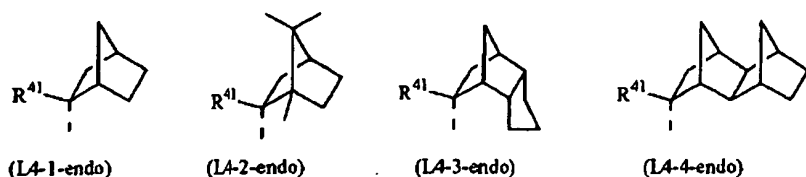


(式中， $R^{L41}$  係與前述為相同之內容)

上述通式 (L4-1) ~ (L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2) 及式 (L4-4-1) ~ (L4-4-4) 係代表該鏡像異構物 (enantiomer) 或鏡像異構物混合物。

上述通式 (L4-1) ~ (L4-4)、(L4-3-1)、(L4-3-2) 及式 (L4-4-1) ~ (L4-4-4) 之鍵結方向為各自對於二環 [2.2.1]庚烷環為 exo 側，可實現酸觸媒脫離反應之高反應性 (參考特開 2000-336121 號公報)。製造含有具有前述二環 [2.2.1]庚烷骨架之三級 exo-烷基作為取代基的單體時，有時含有下述通式 (L4-1-endo) ~ (L4-4-endo) 所示之 endo-烷基所取代的單體，但是為了實現良好的反應性時，exo 比例較佳為 50 莫耳%以上，exo 比例更佳為 80 莫耳%以上。

【化 28】

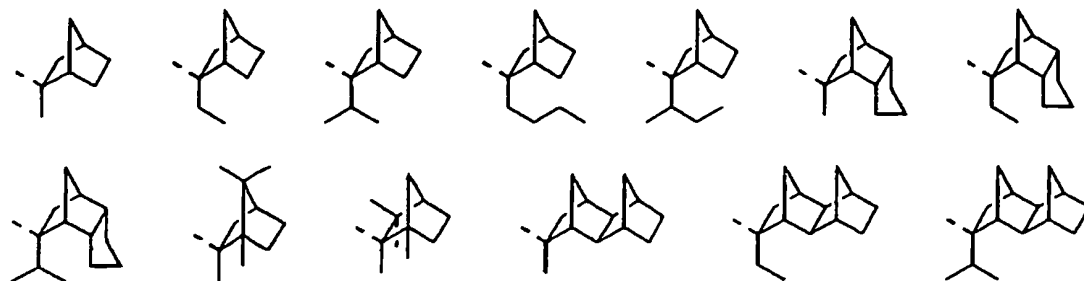


(式中， $R^{41}$  係與前述之  $R^{L41}$  為相同之內容)



上述式 (L4) 之酸不穩定基例如有下述之基。

【化29】

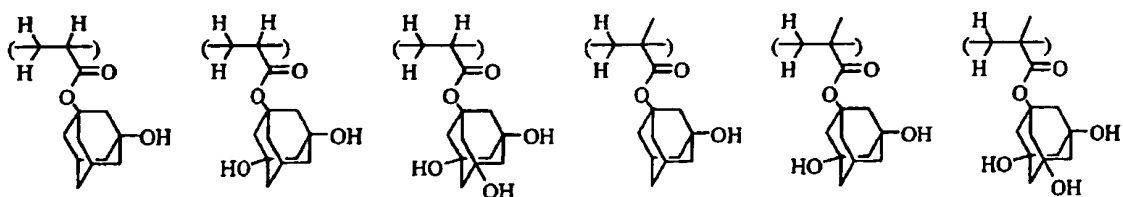


又，碳數 4~20 的三級烷基、各烷基分別表示碳數 1~6 的三烷基矽烷基、碳數 4~20 的酮基烷基例如有與  $R^{L04}$  所例舉之相同者。

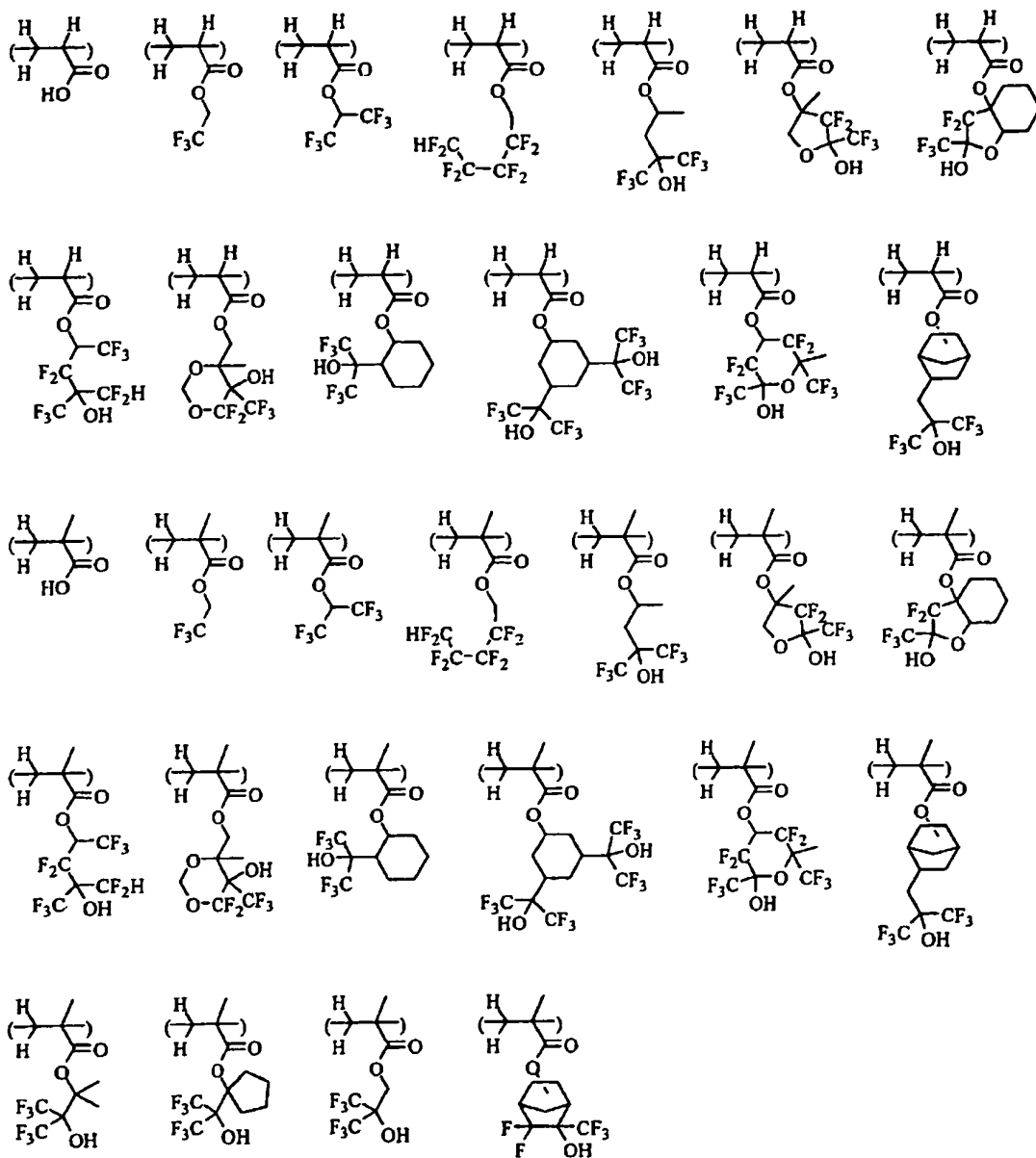
上述通式 (12)、(13)、(14) 及 (15) 所選出之重複單位中，各重複單位可同時導入 2 種類以上。各重複單位使用複數之單位時，可調整作為光阻材料時之性能。

上述通式 (12) 所示之重複單位，具體而言例如以下所例示之內容，但並非受其所限定。

【化30】

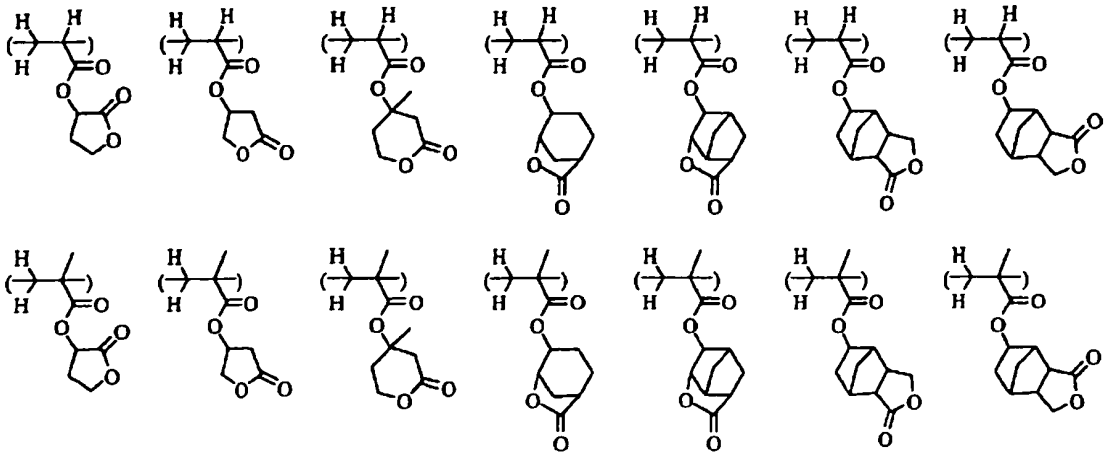


## 【化 3 1】

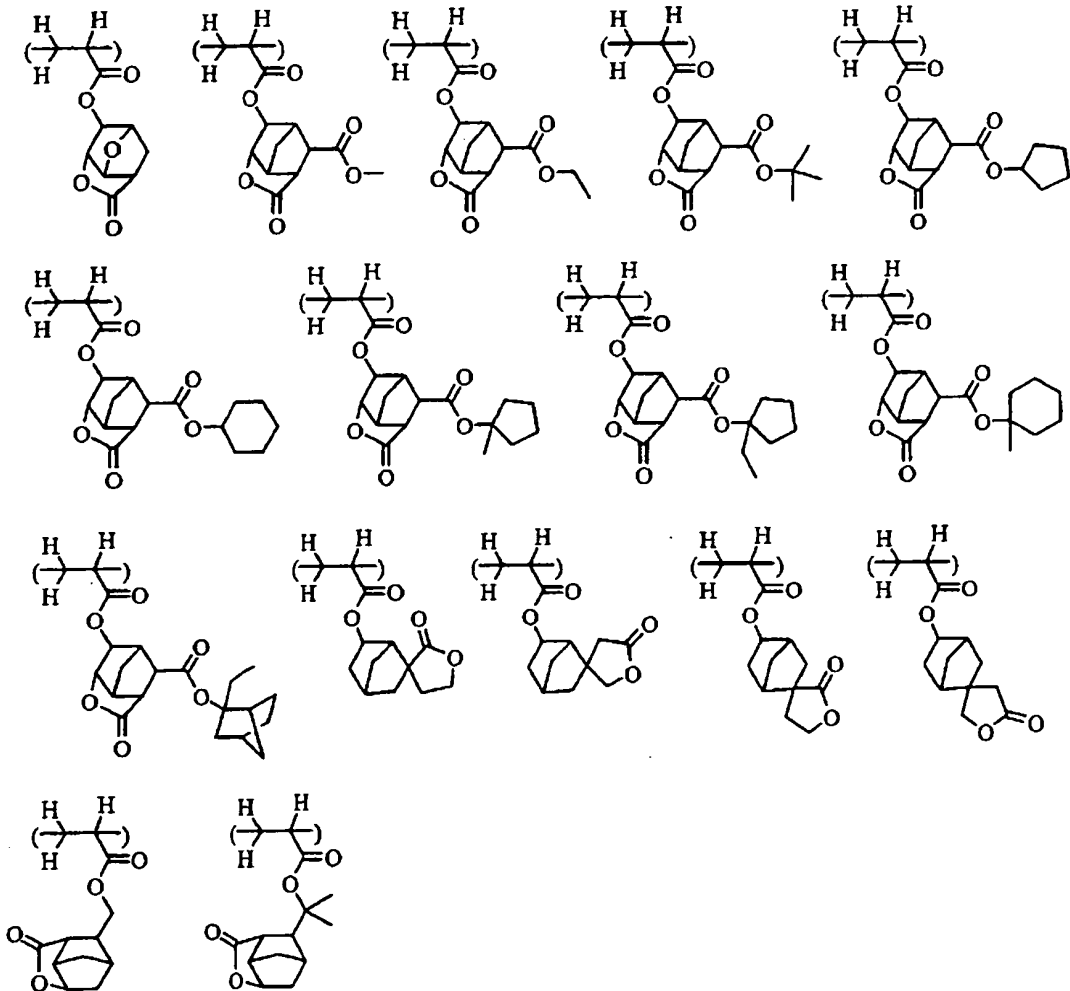


上述通式 (13) 所示之重複單位，具體而言例如以下所例示之內容，但並非受其所限定。

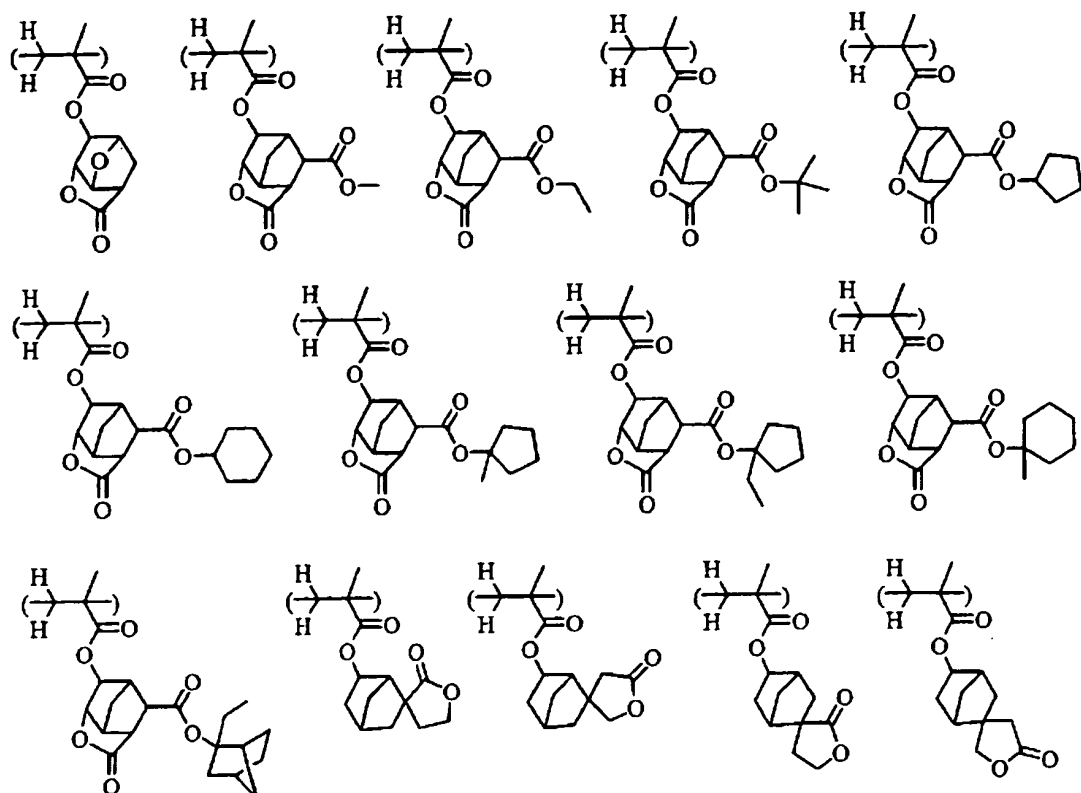
【化 3 2】



【化 3 3】

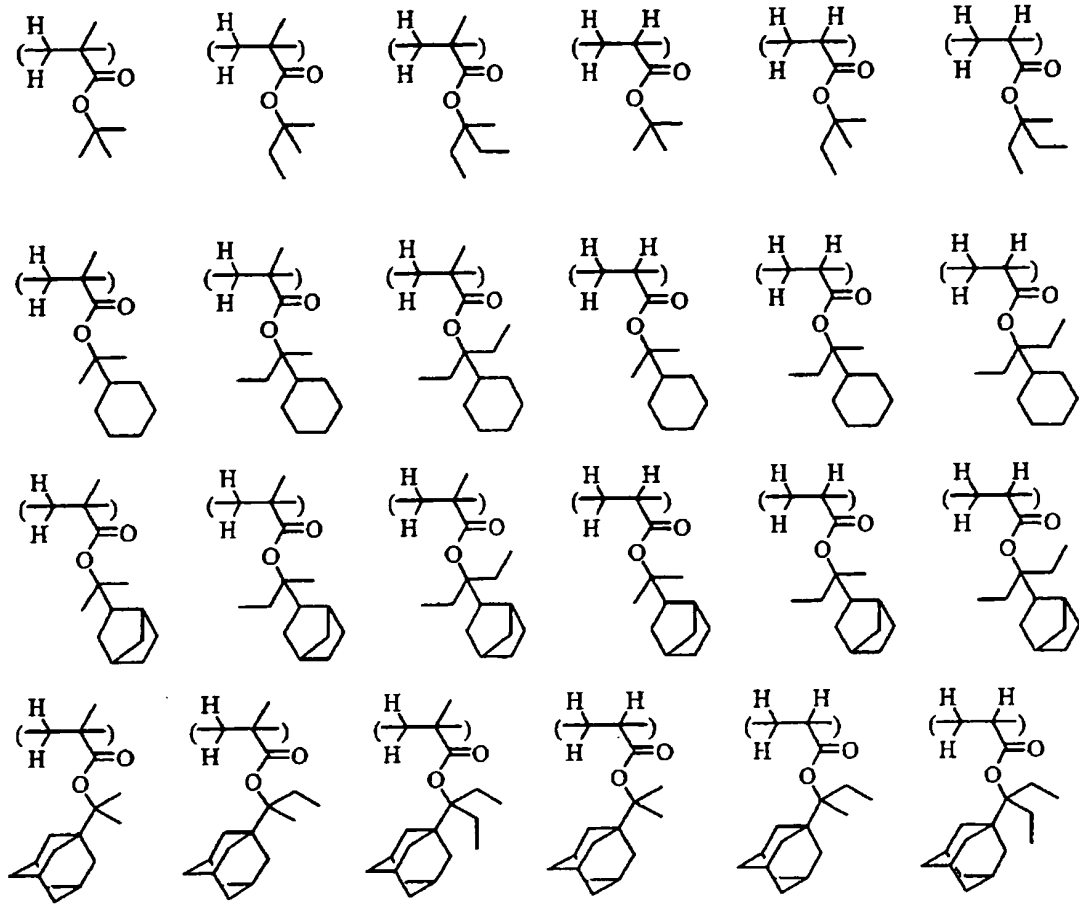


## 【化34】

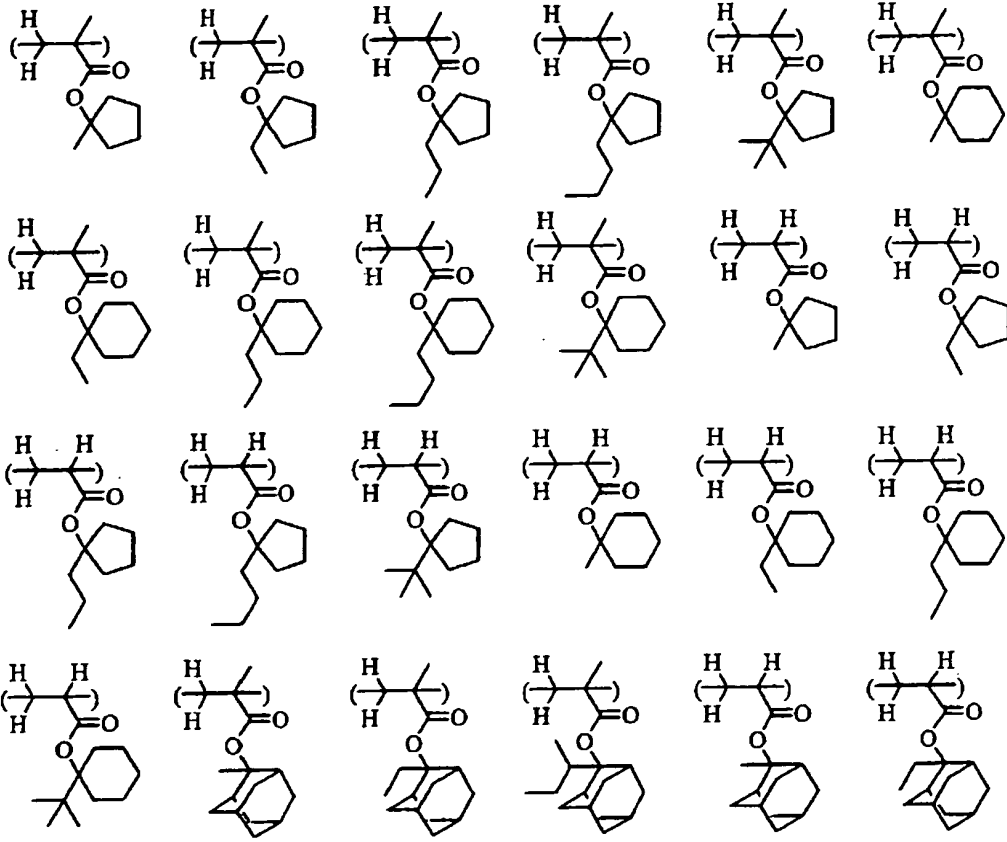


上述通式(15)所示之重複單位，具體而言例如以下所例示之內容，但並非受其所限定。

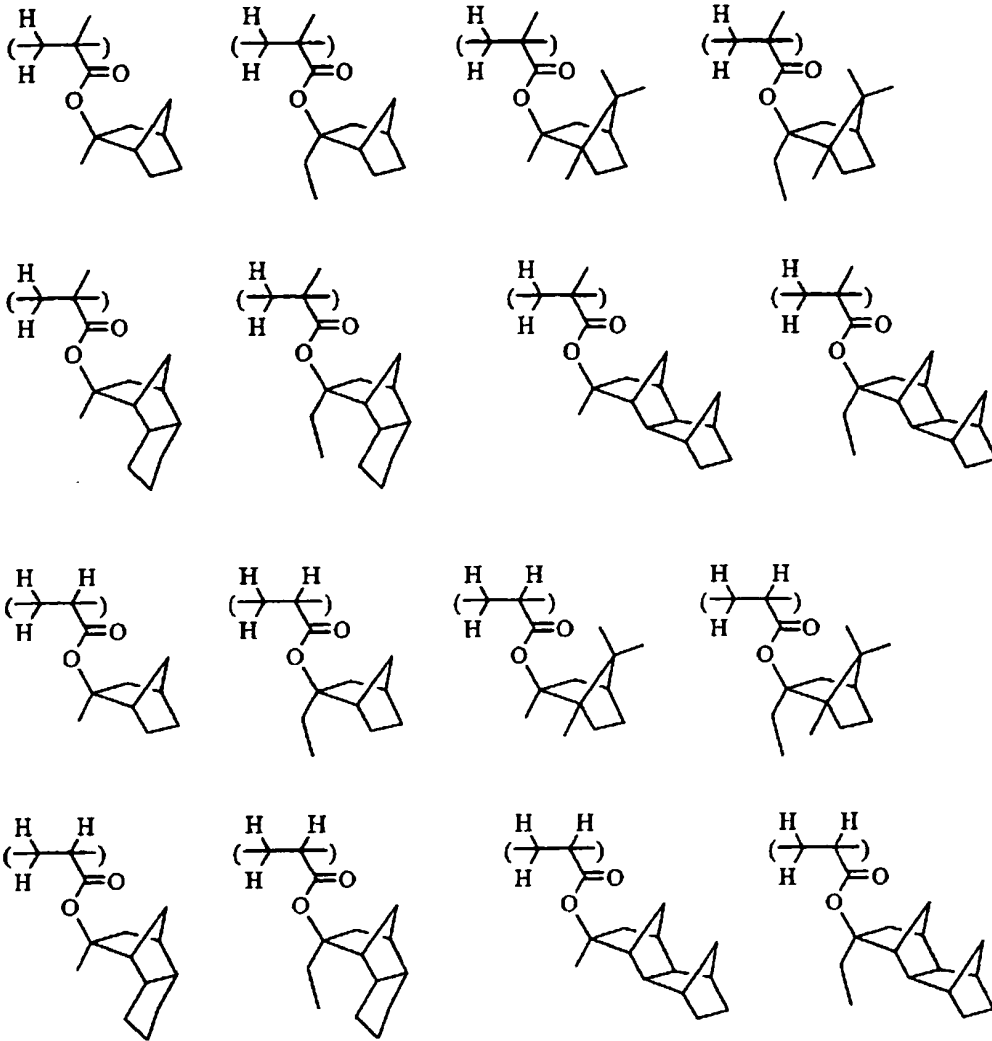
## 【化35】



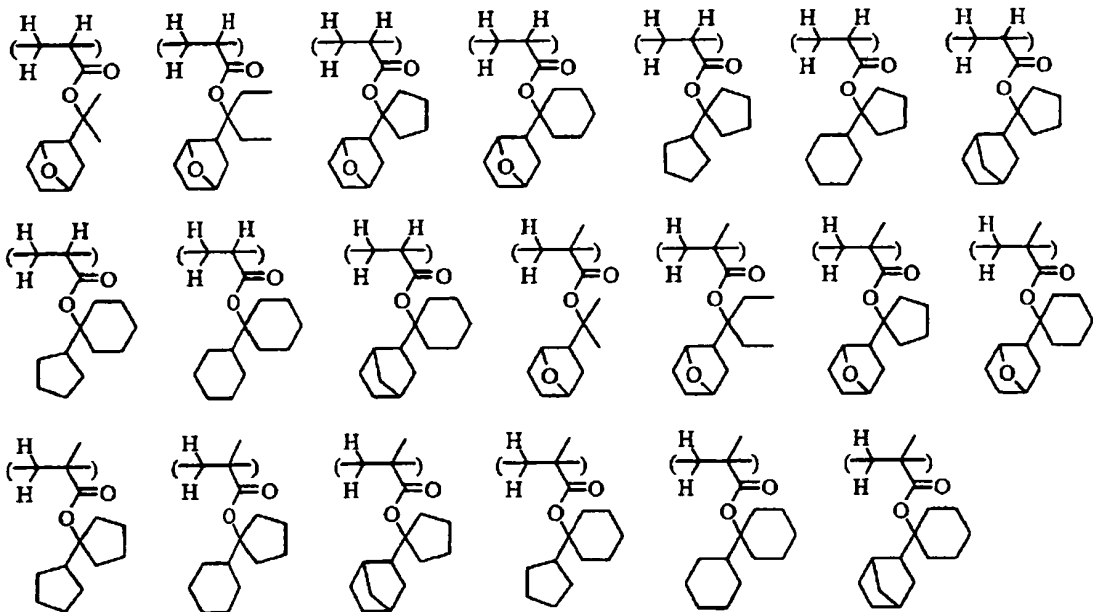
## 【化36】



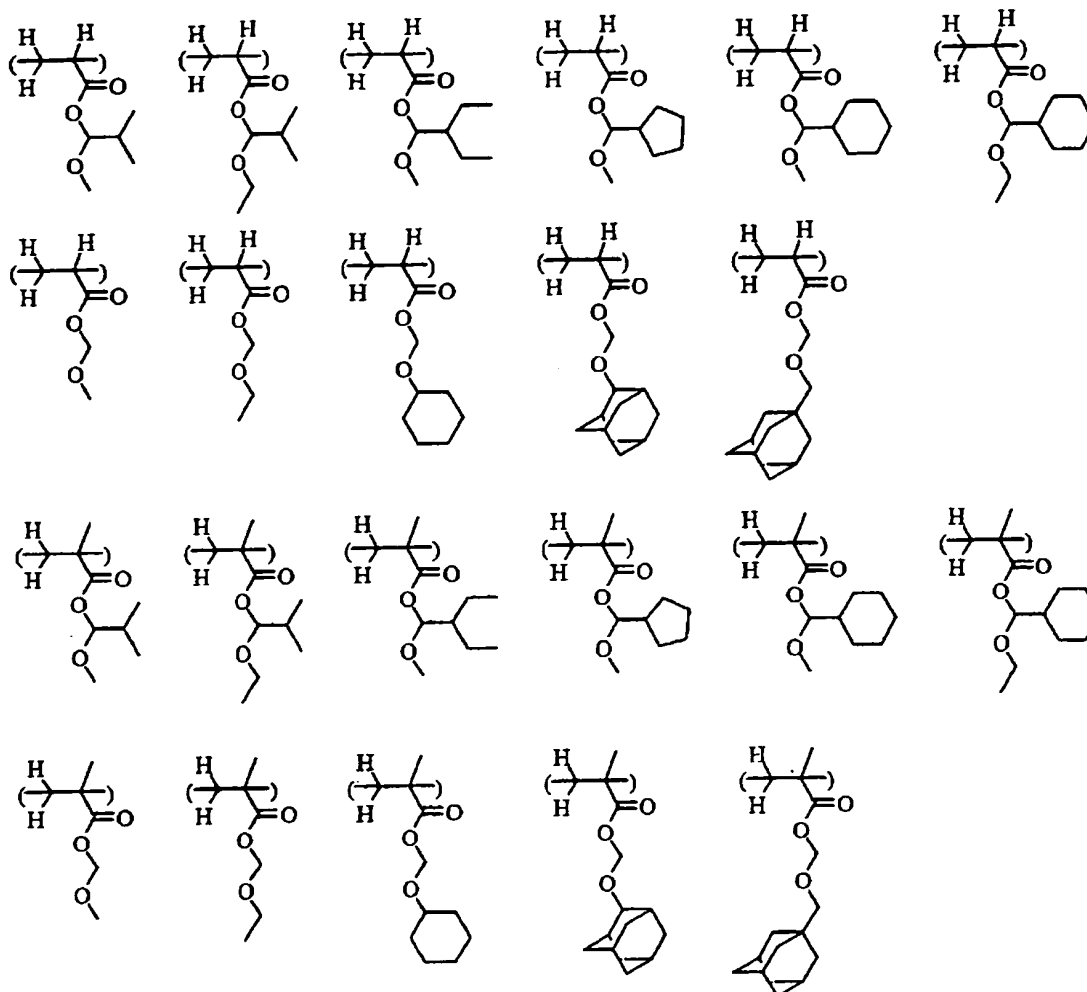
【化37】



【化38】



## 【化39】



其中，將上述式（1）所示之重複單位之比例設為  $a$ 、上述式（12）所示之重複單位之比例設為  $b$ 、上述式（13）所示之重複單位之比例設為  $c$ 、上述式（14）所示之重複單位之比例設為  $d$ 、上述式（15）所示之重複單位之比例設為  $e$  時， $a + b + c + d + e = 1$  之情形中， $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$  之各比例以如以下所示者為佳。

$0 < a \leq 0.8$ ，更佳為  $0.05 \leq a \leq 0.7$ ，最佳為  $0.1 \leq a \leq 0.6$ 。

$0 \leq b \leq 0.6$ ，更佳為  $0 \leq b \leq 0.5$ ，最佳為  $0 \leq b \leq 0.4$ 。

$0 \leq c \leq 0.8$ ，更佳為  $0.05 \leq c \leq 0.7$ ，最佳為  $0.1 \leq c \leq$



0.6。

$0 \leq d \leq 0.6$ ，更佳為  $0 \leq d \leq 0.5$ ，最佳為  $0 \leq d \leq 0.4$ 。

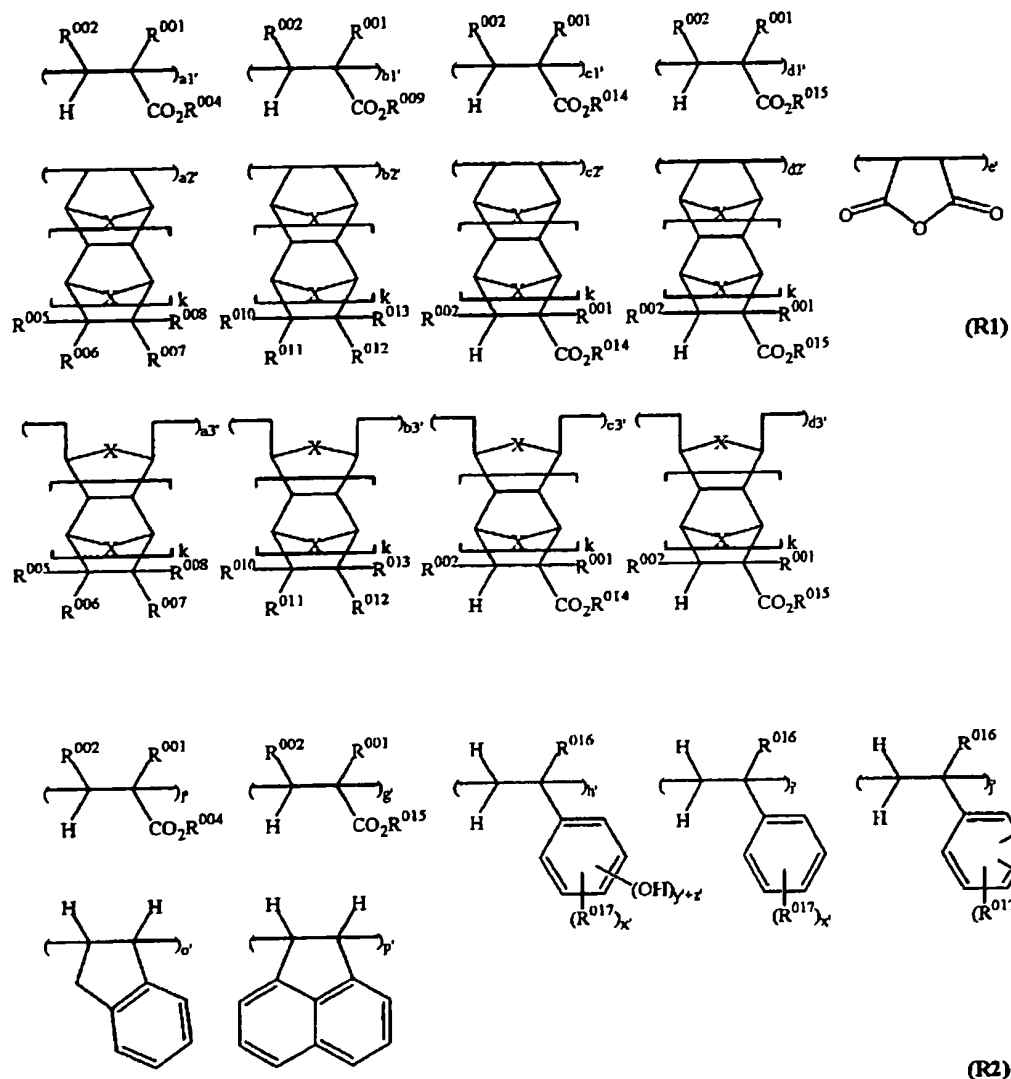
$0 \leq e \leq 0.6$ ，更佳為  $0 \leq e \leq 0.5$ ，最佳為  $0 \leq e \leq 0.4$ 。

本發明之樹脂成份（A）的質量平均分子量，經使用凝膠滲透色層分析法（GPC）所得之聚苯乙烯換算值為 1,000~50,000，特別是 2,000~30,000 為佳。

本發明之光阻材料，除具有上述通式（1）所示重複單位之樹脂成份（A）以外，可再添加其他樹脂成份。

其中所稱與樹脂成份（A）不同之其他樹脂成份，例如下述式（R1）及／或下述式（R2）所示之質量平均分子量 1,000~100,000，較佳為 3,000~30,000 之高分子化合物等，但並未限定於此。又，上述質量平均分子量為凝膠滲透色層分析法（GPC）之聚苯乙烯換算值。

【化 40】



式中， $R^{001}$  為氫原子、甲基或  $CH_2CO_2R^{003}$ 。

$R^{002}$  為氫原子、甲基或  $CO_2R^{003}$ 。

$R^{003}$  為碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基。

具體而言例如甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、*tert*-戊基、*n*-戊基、*n*-己基、環戊基、環己基、乙基環戊基、丁基環戊基、乙基環己基、丁基環己基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基等。

$R^{004}$  為氫原子或碳數 1 至 15 之含有由含氟取代基、

羧基及羥基所選出之 1 種以上的 1 價烴基，具體而言例如氫原子、羧乙基、羧丁基、羧環戊基、羧環己基、羧降冰片烷基、羧金剛烷基、羥乙基、羥丁基、羥環戊基、羥環己基、羥降冰片烷基、羥金剛烷基、[2,2,2-三氟-1-羥基-1-(三氟甲基)乙基]環己基、雙[2,2,2-三氟-1-羥基-1-(三氟甲基)乙基]環己基等。

$R^{005}$  至  $R^{008}$  中至少 1 個為羧基，或碳數 1 至 15 之含有由含氟取代基、羧基及羥基所選出之至少 1 種的 1 價烴基，其他為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，碳數 1 至 15 之含有由含氟取代基、羧基及羥基所選出之 1 種以上的 1 價烴基之具體例如，羧甲基、羧乙基、羧丁基、羥甲基、羥乙基、羥丁基、2-羧乙氧羰基、4-羧丁氧羰基、2-羥乙氧羰基、4-羥丁氧羰基、羧環戊氧基羰基、羧環己氧基羰基、羧降冰片烷氧基羰基、羧金剛烷氧基羰基、羥環戊氧基羰基、羥環己氧基羰基、羥降冰片烷氧基羰基、羥金剛烷氧基羰基、[2,2,2-三氟-1-羥基-1-(三氟甲基)乙基]環己基氧羰基、雙[2,2,2-三氟-1-羥基-1-(三氟甲基)乙基]環己基氧羰基等。

碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基之具體例如與  $R^{003}$  所示之內容相同。

$R^{005}$  至  $R^{008}$  可相互鍵結並與其鍵結之碳原子共同形成環，此時  $R^{005}$  至  $R^{008}$  中至少 1 個為碳數 1 至 15 之含有由含氟取代基、羧基、羥基所選出的至少 1 種之基的 2 價

烴基，其他部分為各自獨立之單鍵、氫原子、或碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基。碳數 1 至 15 之含有由含氟取代基、羧基、羥基所選出的 2 價烴基，具體之例如上述含有由含氟取代基、羧基、羥基所選出的 1 價烴基所例示之內容中去除 1 個氫原子者；碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀伸烷基之具體例如  $R^{003}$  所例示之內容。

$R^{009}$  為碳數 3 至 15 之含有  $-CO_2-$  部份構造之 1 價烴基，具體而言例如 2-酮基氧雜戊環-3-基、4,4-二甲基-2-酮基氧雜戊環-3-基、4-甲基-2-酮基噁烷-4-基、2-酮基-1,3-二氧雜戊環-4-基、5-甲基-2-二氧雜戊環-5-基等。

$R^{010}$  至  $R^{013}$  中至少 1 個為碳數 2 至 15 之含有  $-CO_2-$  部份構造之 1 價烴基，其他各自獨立為氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基；碳數 2 至 15 之含有  $-CO_2-$  部份構造之 1 價烴基，其具體例如 2-酮基氧雜五環-3-基氧羰基、4,4-二甲基-2-酮基氧雜五環-3-基氧羰基、4-甲基-2-酮基噁烷-4-基氧羰基、2-羰基-1,3-二氧雜五環-4-基甲基氧羰基、5-甲基-2-酮基氧雜戊環-5-基氧羰基等。碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，其具體例示例如與  $R^{003}$  所示之內容相同。

$R^{010}$  至  $R^{013}$  可相互鍵結並與其鍵結之碳原子共同形成環，此時  $R^{010}$  至  $R^{013}$  中至少 1 個為碳數 1 至 15 之含有

—CO<sub>2</sub>—部份構造之 2 價烴基，其他為各自獨立之單鍵、氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基；碳數 1 至 15 之含有—CO<sub>2</sub>—部份構造之 2 價烴基，其具體例如 1-酮基-2-氧雜丙烷-1,3-二基、1,3-二酮基-氧雜丙烷-1,3-二基、1-酮基-2-氧雜丁烷-1,4-二基、1,3-二酮基-2-氧雜丁烷-1,4-二基等以外，例如由上述含有—CO<sub>2</sub>—部份構造之 1 價烴基中所例示之取代基中去除 1 個氫原子後所得之取代基等；碳數 1 至 15 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基之具體例示例如 R<sup>003</sup> 所示內容中去除 1 個氫原子之內容等。

R<sup>014</sup> 為碳數 7 至 15 之多環式烴基或含多環式烴基之烷基，具體之例如降冰片烷基、二環[3.3.1]壬基、三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基、降冰片烷基甲基、金剛烷基甲基等。

R<sup>015</sup> 為酸不穩定基，其具體例將於後述。

R<sup>016</sup> 為氫原子或甲基。

R<sup>017</sup> 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，具體而言，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-戊基、n-己基、環戊基、環己基等。

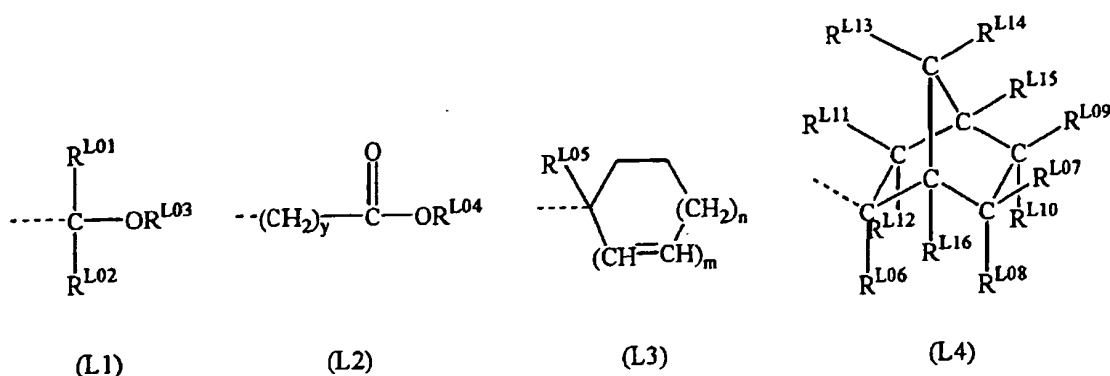
X 為 CH<sub>2</sub> 或氧原子。

k 為 0 或 1。

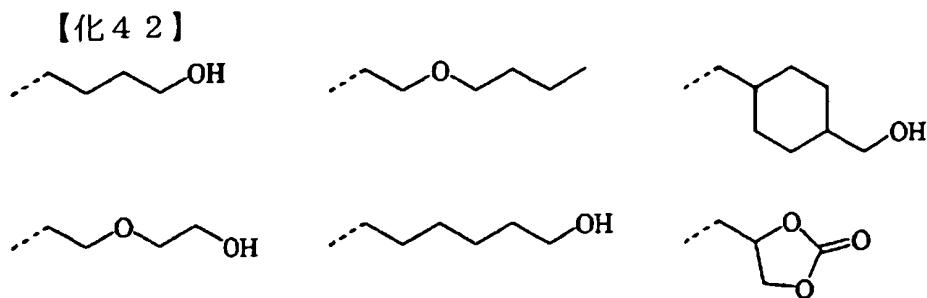
R<sup>015</sup> 之酸不穩定基，可作各種選擇，例如可被後述之光酸產生劑所發生之酸而被去保護之基，其亦可使用以往

之光阻材料，特別是增強化學型光阻材料中所使用之公知的任一酸不穩定基，具體而言例如下述式（L1）至（L4）所示之基，碳數 4 至 20、較佳為 4 至 15 之三級烷基，各烷基為碳數 1 至 6 之三烷基或烷基，碳數 4 至 20 之氧代烷基等。

## 【化 4 1】



上述式中，虛線為鍵結鍵。又，式中， $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$  為氫原子或碳數 1 至 18，較佳為 1 至 10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，具體例如氫原子、甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、*n*-辛基、金剛烷基等； $R^{L03}$  為碳數 1 至 18，較佳為 1 至 10 之可含有氧原子等雜原子之 1 價烴基、直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，或其氫原子之一部分可被羥基、烷氧基、氧代基、胺基、烷胺基所取代者，具體而言，直鏈狀、分支狀或環狀之烷基例如與上述  $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$  為相同之內容，取代烷基例如下述之基等。



$R^{L01}$  與  $R^{L02}$ 、 $R^{L01}$  與  $R^{L03}$ 、 $R^{L02}$  與  $R^{L03}$  可相互鍵結並與其所鍵結之碳原子或氧原子共同形成環亦可，形成環之情形時， $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$ 、 $R^{L03}$  分別為碳數 1~18，較佳為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之伸烷基。

$R^{L04}$  為碳數 4 至 20、較佳為 4 至 15 之三級烷基、各烷基各自為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之氧代烷基或上述式 (L1) 所示之基；三級烷基之具體例如 *tert*-丁基、*tert*-戊基、1,1-二乙基丙基、2-環戊基丙烷-2-基、2-環己基丙烷-2-基、2-(二環[2.2.1]庚烷-2-基)丙烷-2-基、2-(金剛烷-1-基)丙烷-2-基、2-(三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基-8-基)丙烷-2-基、2-(四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二環-3-基)丙烷-2-基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基、8-甲基-8-三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基、8-乙基-8-三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基、3-甲基-3-四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二烷基、3-乙基-3-四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二烷基等例示，三烷基矽烷基，具體之例示如三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、二甲基-*tert*-丁基矽烷基等，氧代烷基之具體例

示如 3-氧代環己基、4-甲基-2-氧代噁烷-4-基、5-甲基-2-氧代環戊烷-5-基等。y 為 0~6 之整數。

$R^{L05}$  為碳數 1 至 10 之可被取代之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或碳數 6 至 20 之可被取代之芳基，可被取代之烷基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基、環戊基、環己基、二環[2.2.1]庚基等直鏈狀、分支狀或環狀烷基，其氫原子之一部份可被羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、氧代基、胺基、烷基胺基、氰基、氫硫基、烷硫基、磺基等所取代者；可被取代之芳基之具體例示如苯基、甲基苯基、萘基、蔥基、菲基、芘基等。m 為 0 或 1，n 為 0、1、2、3 中之任一數，且為滿足  $2m+n=2$  或 3 之數目。

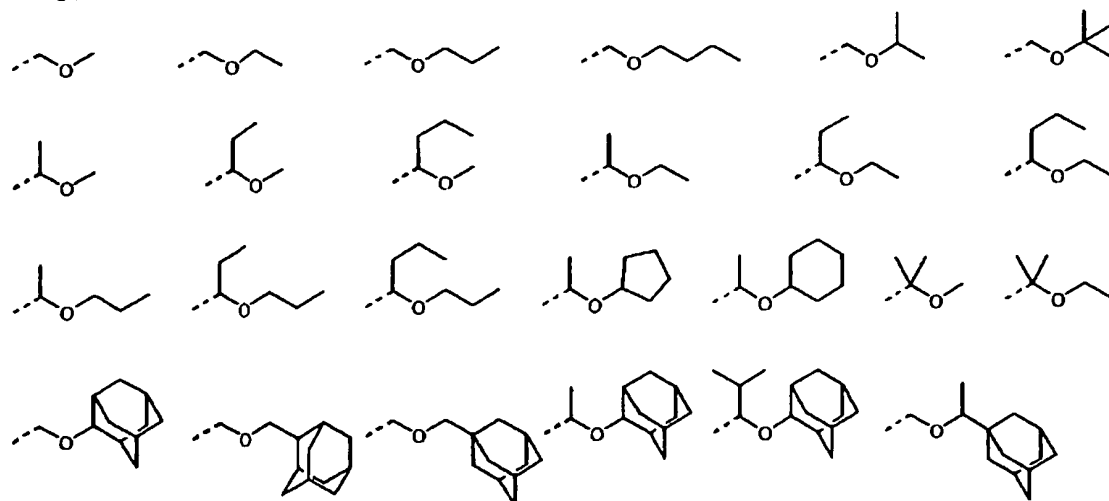
$R^{L06}$  為碳數 1 至 10 之可被取代之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或為碳數 6 至 20 之可被取代之芳基，其具體例如與  $R^{L05}$  相同內容者。 $R^{L07}$  至  $R^{L16}$  為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之 1 價烴基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基、n-辛基、n-壬基、n-癸基、環戊基、環己基、環戊甲基、環戊乙基、環戊丁基、環己甲基、環己乙基、環己丁基等直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，其氫原子之一部份可被羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、氧代基、胺基、烷基胺基、氰基、氫硫基、烷硫基、磺基等所取代者； $R^{L07}$  至  $R^{L16}$  可相互形成環（例如， $R^{L07}$  與  $R^{L08}$ 、 $R^{L07}$  與  $R^{L09}$ 、 $R^{L08}$  與  $R^{L10}$ 、 $R^{L09}$  與  $R^{L10}$ 、 $R^{L11}$  與



$R^{L12}$ 、 $R^{L13}$  與  $R^{L14}$  等)，此時，與環之形成有關之基為碳數 1 至 15 之 2 價烴基，具體之例示如上述 1 價烴基所例示之內容中去除 1 個氫原子所得者；又， $R^{L07}$  至  $R^{L16}$  於相鄰接之碳進行鍵結時可無須夾有其他原子而鍵結，形成雙鍵（例如  $R^{L07}$  與  $R^{L09}$ 、 $R^{L09}$  與  $R^{L15}$ 、 $R^{L13}$  與  $R^{L15}$  等）。

上式 (L1) 所示酸不穩定基中，具有直鏈狀或分支狀之取代基之具體例如下述之基。

## 【化43】



上述式 (L1) 所示酸不穩定基中之環狀取代基之具體例如四氫呋喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基、四氫吡喃-2-基、2-甲基四氫吡喃-2-基等。

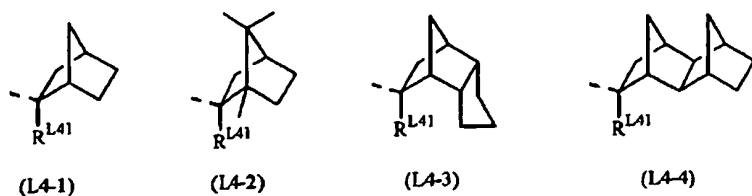
上述式 (L2) 所示酸不穩定基中之具體例如 tert-丁氧羰基、tert-丁氧羰甲基、tert-戊氧羰基、tert-戊氧羰甲基、1,1-二乙基丙氧羰基、1,1-二乙基丙氧羰甲基、1-乙基環戊基氧羰基、1-乙基環戊基氧羰甲基、1-乙基-2-環戊烯氧羰基、1-乙基-2-環戊烯氧羰甲基

、1-乙氧乙氧羰甲基、2-四氫吡喃氧羰甲基、2-四氫呋喃氧羰甲基等。

上述式(L3)所示酸不穩定基之具體例示如 1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-n-丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-n-丁基環戊基、1-sec-丁基環戊基、1-環己基環戊基、1-(4-甲氧基-n-丁基)環戊基、1-(二環[2.2.1]庚烷-2-基)環戊基、1-(7-氧雜二環[2.2.1]庚烷-2-基)環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、1-甲基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環戊烯基、1-甲基-2-環己烯基、1-乙基-2-環己烯基等。

上述式(L4)所示酸不穩定基之具體例示如下述式(L4-1)至(L4-4)所示之基為佳。

【化44】

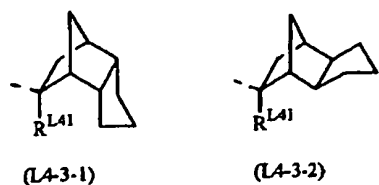


上述通式(L4-1)~(L4-4)中，虛線為鍵結位置及鍵結方向。R<sup>L41</sup>係分別獨立表示碳數1~10之直鏈狀、分支狀或環狀烷基等一價烴基，具體例有甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基、環戊基、環己基等。

上述通式(L4-1)~(L4-4)可以鏡像異構物(enantiomer)或非鏡像異構物(diastereomer)存在，但是上述通式(L4-1)~(L4-4)代表該立體異構物之全部。該立體異構物可單獨使用或以混合物形式使用。

例如，上述通式（L4-3）係代表選自下述式（L4-3-1）、（L4-3-2）所示之基之1種或2種的混合物。

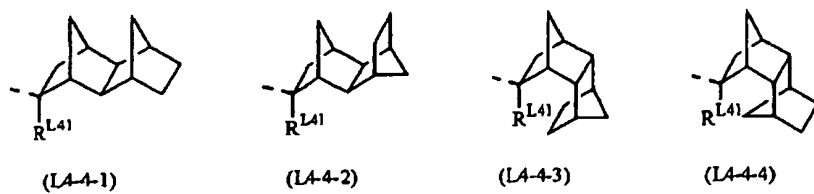
## 【化45】



（式中， $R^{L41}$ 係與前述內容相同）

上述通式（L4-4）係代表選自下述式（L4-4-1）～（L4-4-4）所示之基之1種或2種的混合物。

## 【化46】



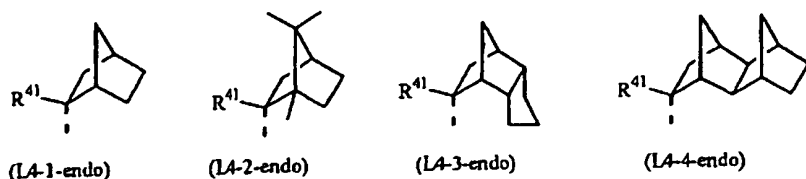
（式中， $R^{L41}$ 係與前述內容相同）

上述通式（L4-1）～（L4-4）、（L4-3-1）、（L4-3-2）及式（L4-4-1）～（L4-4-4）係代表該鏡像異構物（enantiomer）或鏡像異構物混合物。

上述通式（L4-1）～（L4-4）、（L4-3-1）、（L4-3-2）及式（L4-4-1）～（L4-4-4）之鍵結方向為各自對於二環[2.2.1]庚烷環為exo側，可實現酸觸媒脫離反應之高反應性（參考特開2000-336121號公報）。製造含有具有前述二環[2.2.1]庚烷骨架之三級exo-烷基作為取代基的單體時，有時含有下述通式（L4-1-endo）～（L4-4-endo）所示之endo-烷基所取代的單體，但是為了實現良好的反應性時，exo比例較佳為50%

以上，exo 比例更佳為 80% 以上。

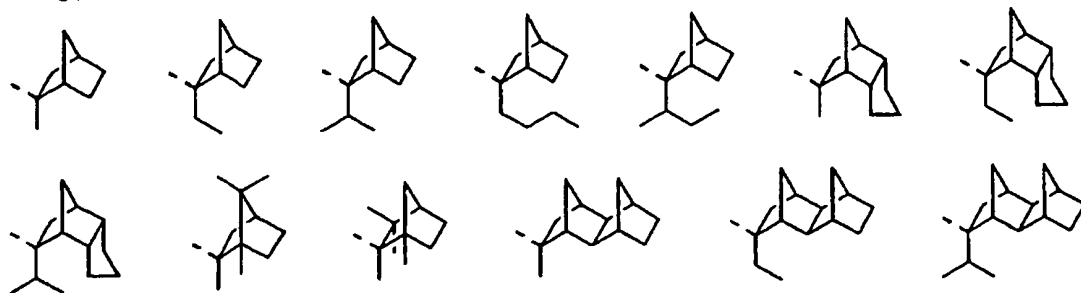
【化 4 7】



(式中， $R^{41}$  係與前述  $R^{L41}$  內容相同)

上述式 (L4) 之酸不穩定基例如有下述之基。

【化 4 8】



又，碳數 4~20 的三級烷基、各烷基分別表示碳數 1~6 的三烷基矽烷基、碳數 4~20 的氧代烷基例如有與  $R^{L04}$  所例舉之相同者。

$R^{016}$  為氫原子或甲基。 $R^{017}$  為碳數 1~8 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基。

$a1'$ 、 $a2'$ 、 $a3'$ 、 $b1'$ 、 $b2'$ 、 $b3'$ 、 $c1'$ 、 $c2'$ 、 $c3'$ 、 $d1'$ 、 $d2'$ 、 $d3'$ 、 $e'$  為 0 以上未達 1 之數，且為滿足  $a1' + a2' + a3' + b1' + b2' + b3' + c1' + c2' + c3' + d1' + d2' + d3' + e' = 1$ 。 $f'$ 、 $g'$ 、 $h'$ 、 $i'$ 、 $j'$ 、 $o'$ 、 $p'$  為 0 以上未達 1 之數，且為滿足  $f' + g' + h' + i' + j' + o' + p' = 1$ 。 $x'$ 、 $y'$ 、 $z'$  為 0~3 之整數，且滿足  $1 \leq x' + y' + z' \leq 5$ ， $1 \leq y' + z' \leq 3$ 。

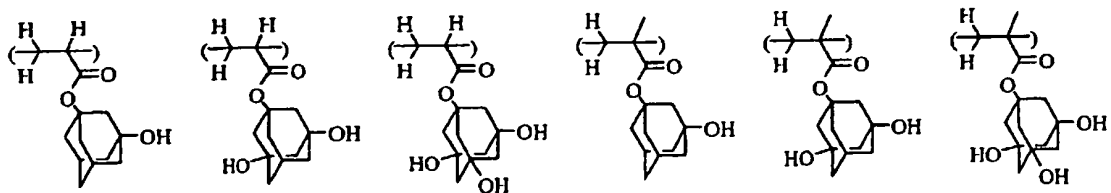
(R1)、(R2) 之各重複單位可同時導入 2 種類以

上亦可。各重複單位於使用複數單位時，於作為光阻材料之際可調整其性能。

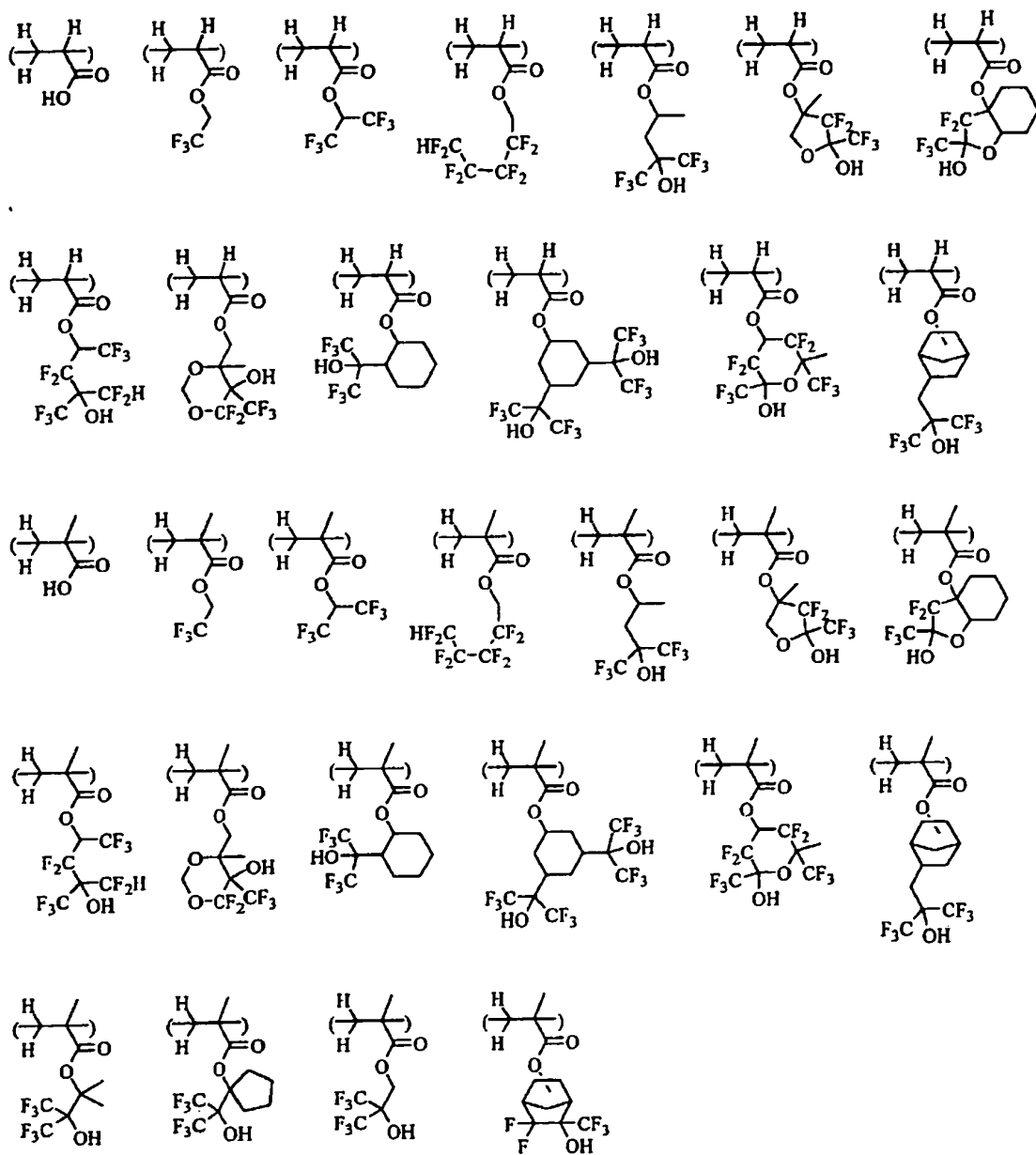
又，上述各單位之和為 1 時，係指於含有各重複單位之高分子化合物中，該重複單位之合計量相對於全重複單位之合計量為 100 莫耳%。

於上述式 (R1) 中導入組成比  $a_1'$ ，及於式 (R2) 中導入組成比  $f'$  之重複單位的具體例示例如下所示者，但並非限定於此。

【化 49】

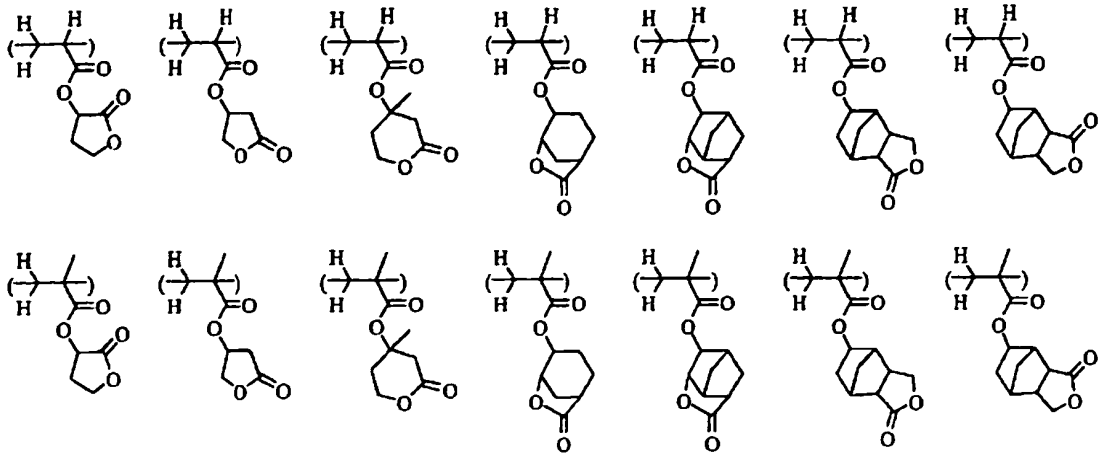


## 【化50】

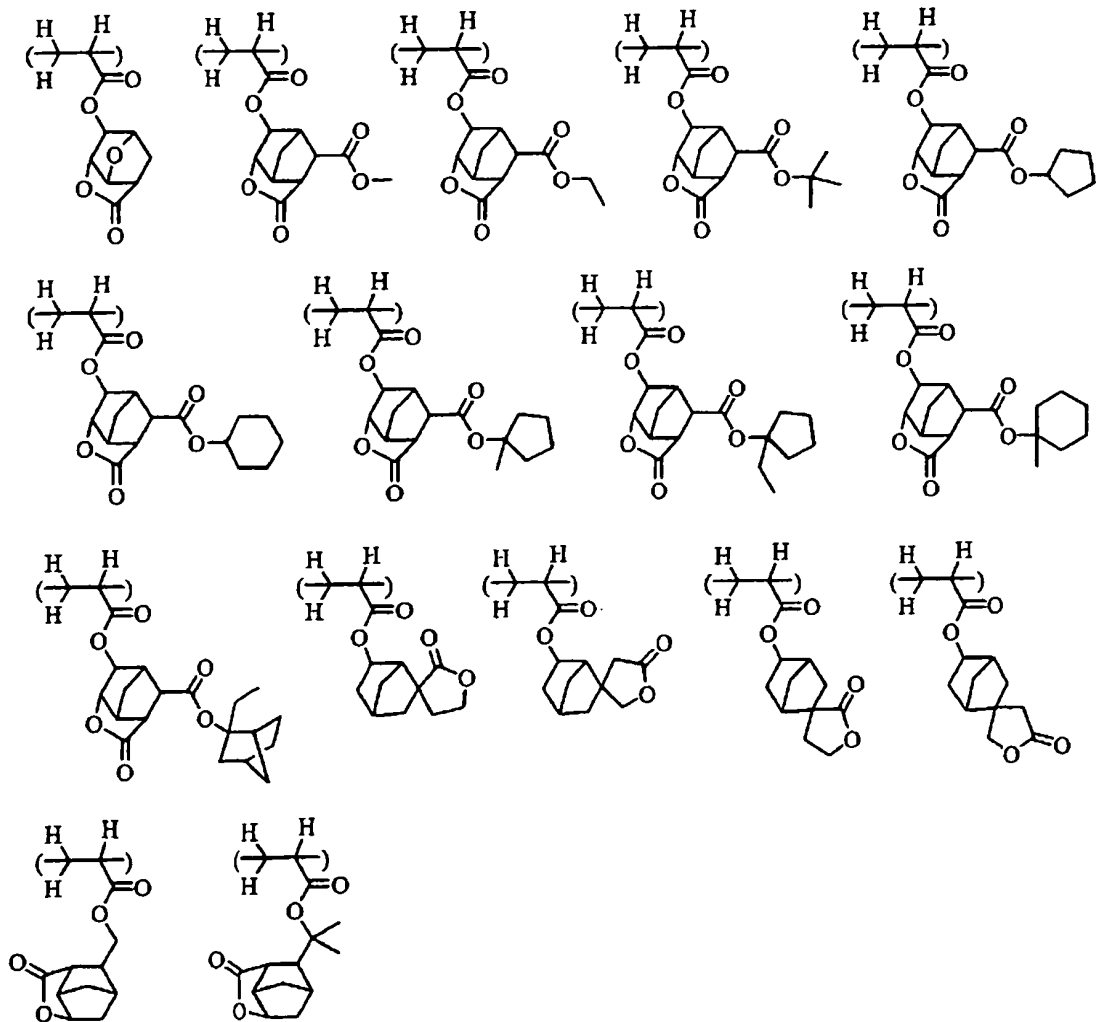


上述式 (R1) 中，導入組成比 b1' 導入之重複單位的具體例示例如以下所示內容，但並非限定於此。

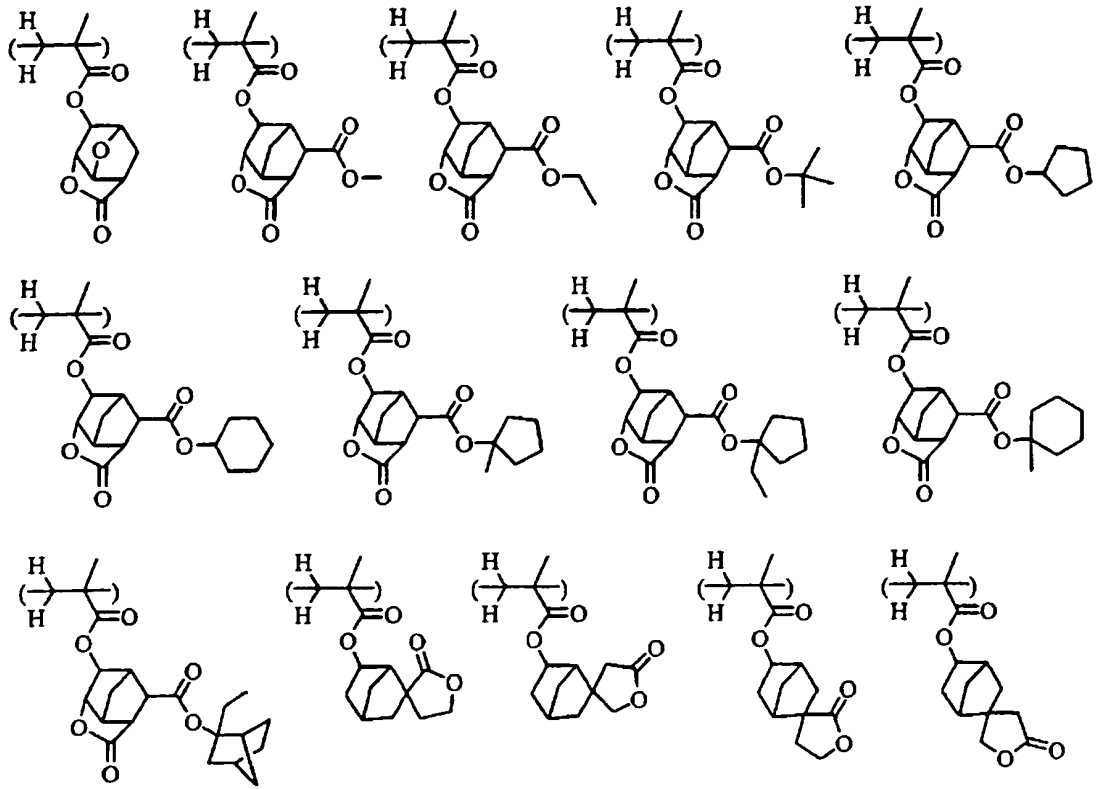
【化51】



【化52】



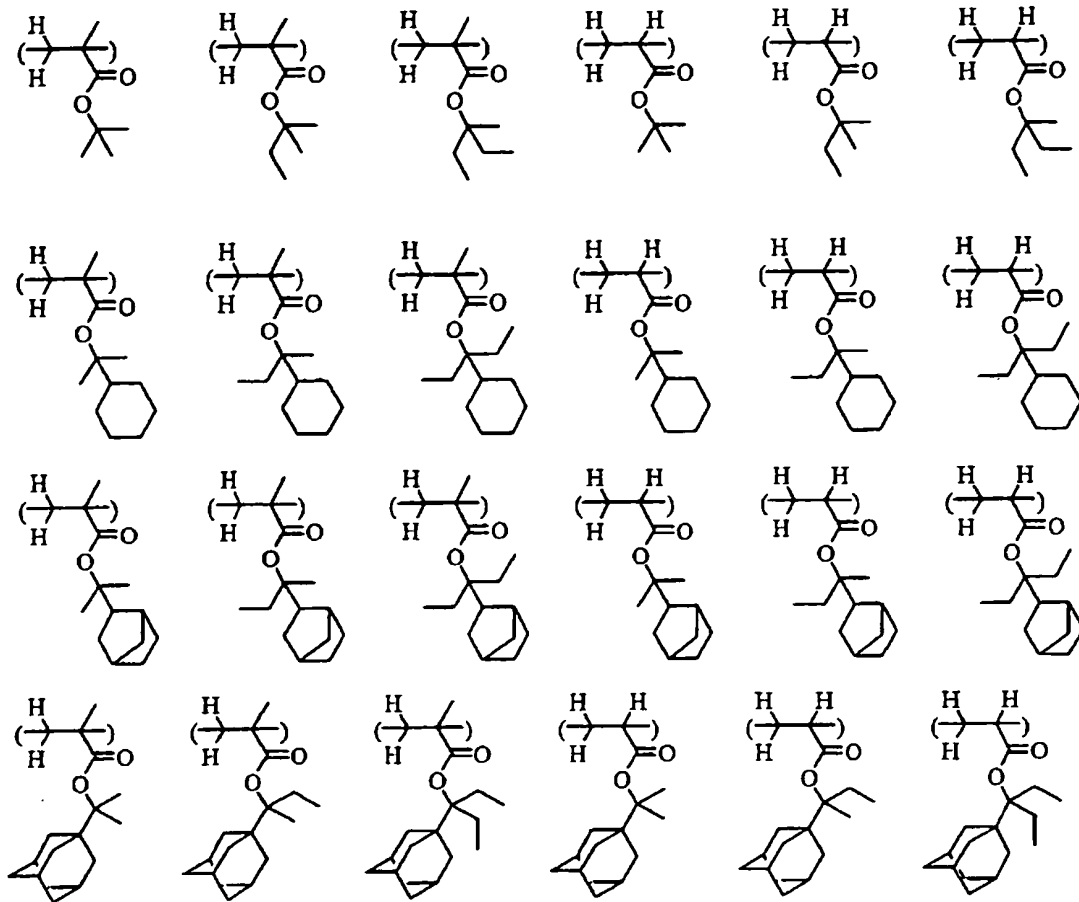
## 【化 5 3】



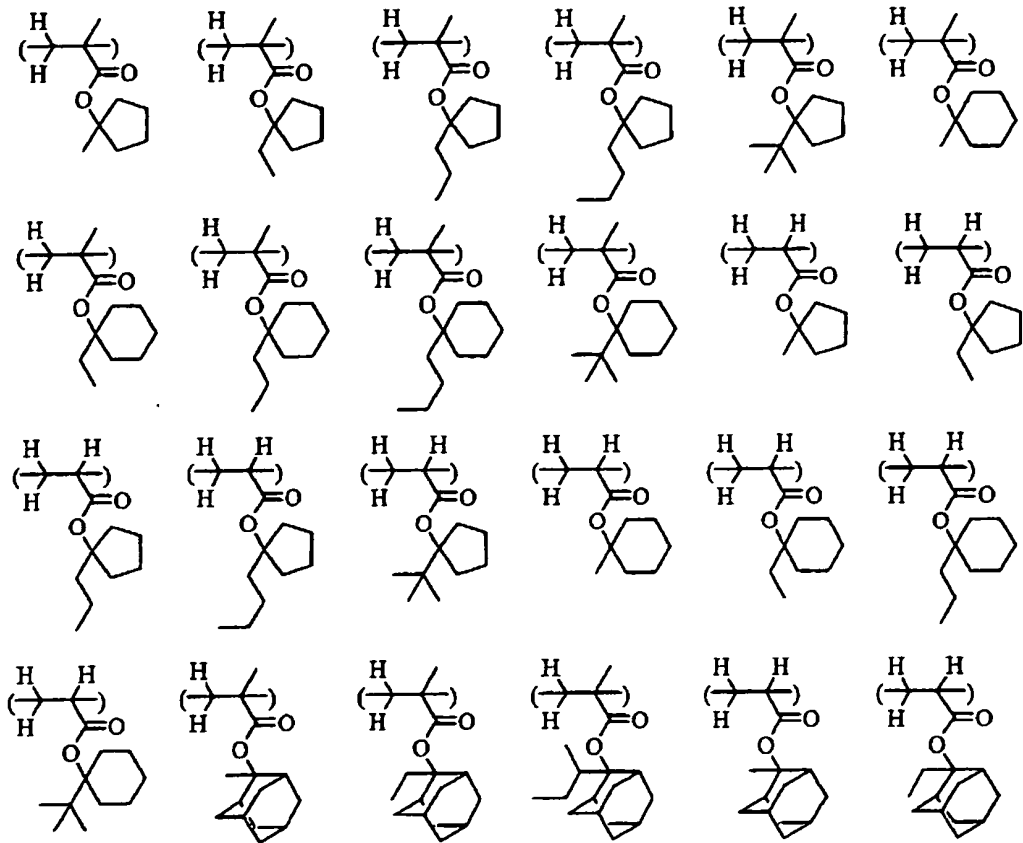
於上述式 (R1) 中導入組成比  $d1'$ ，及於式 (R2) 中導入組成比  $g'$  之重複單位的具體例示例如以下所示內容，但並非限定於此。



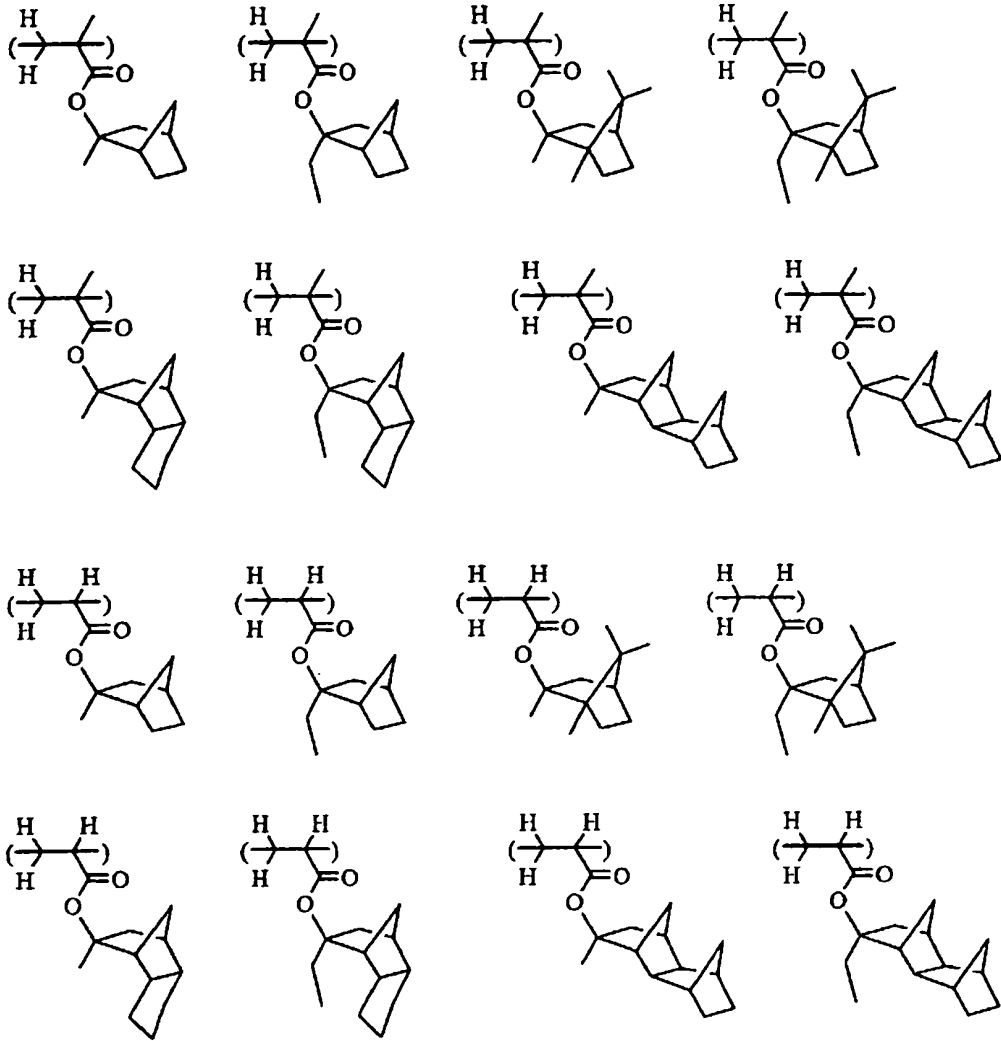
## 【化54】



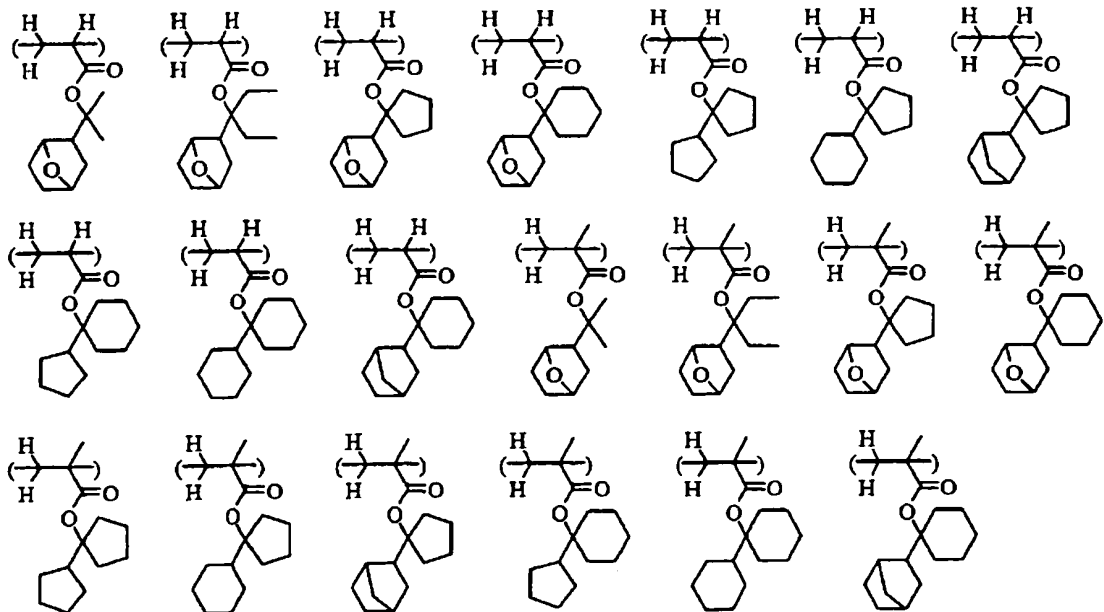
## 【化55】



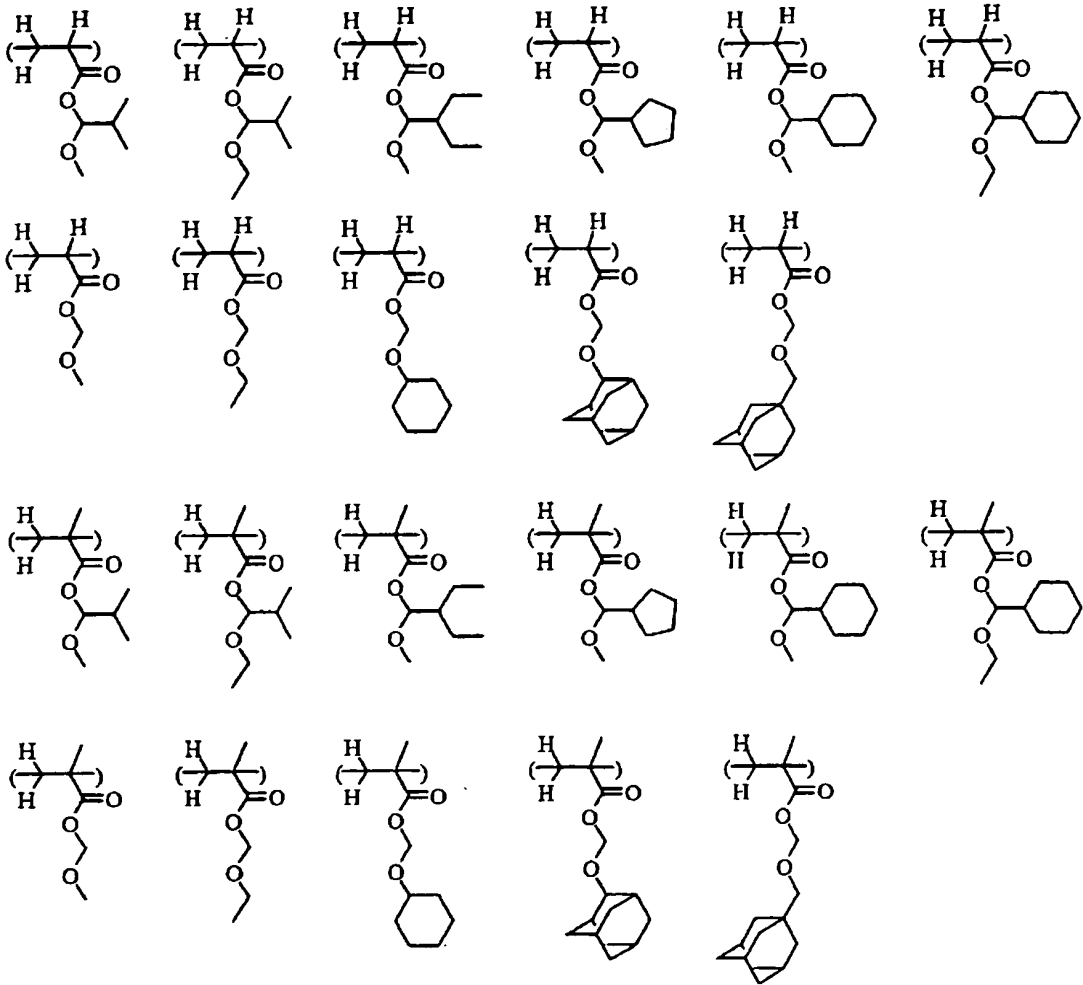
【化56】



【化57】

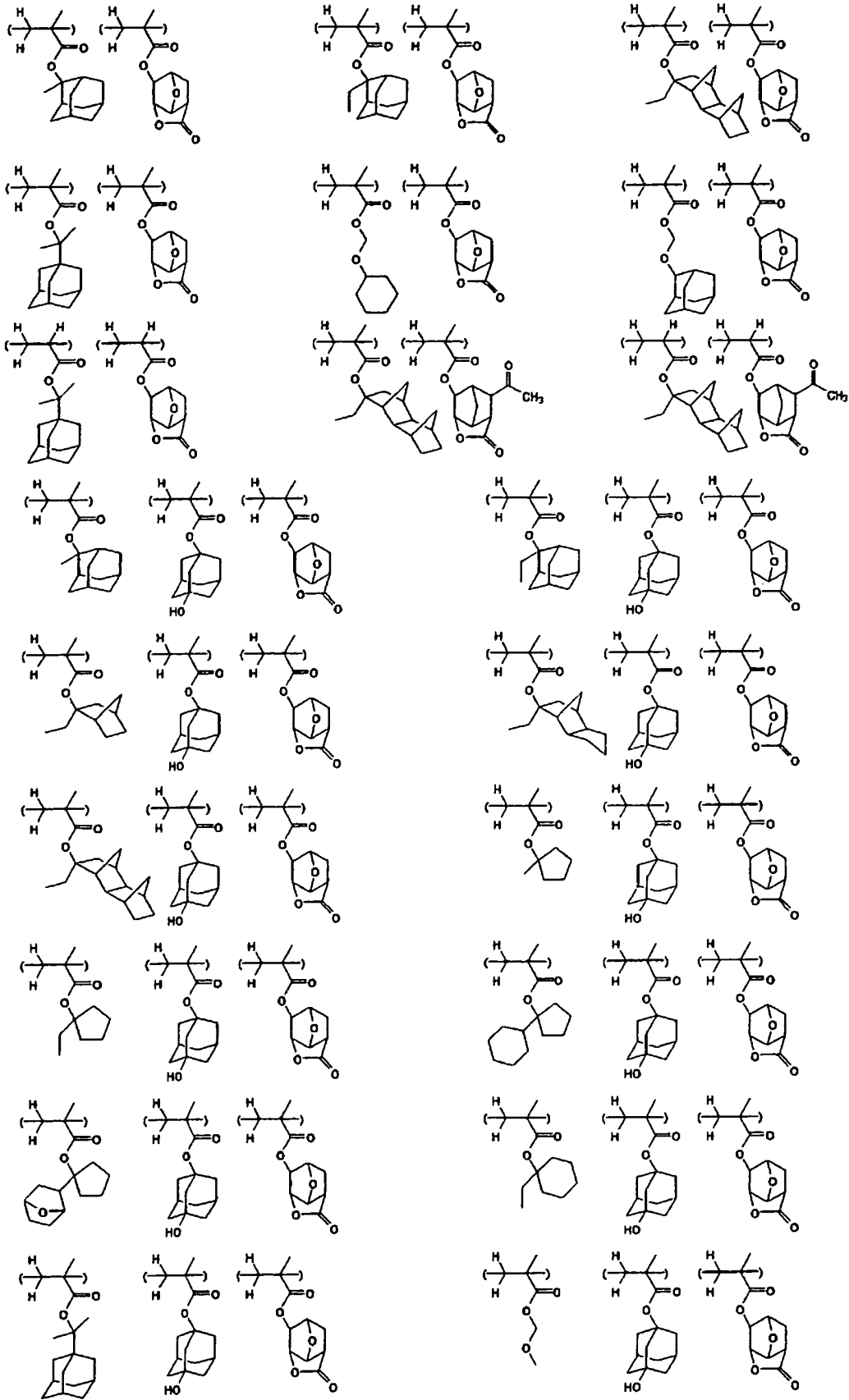


【化 5 8】

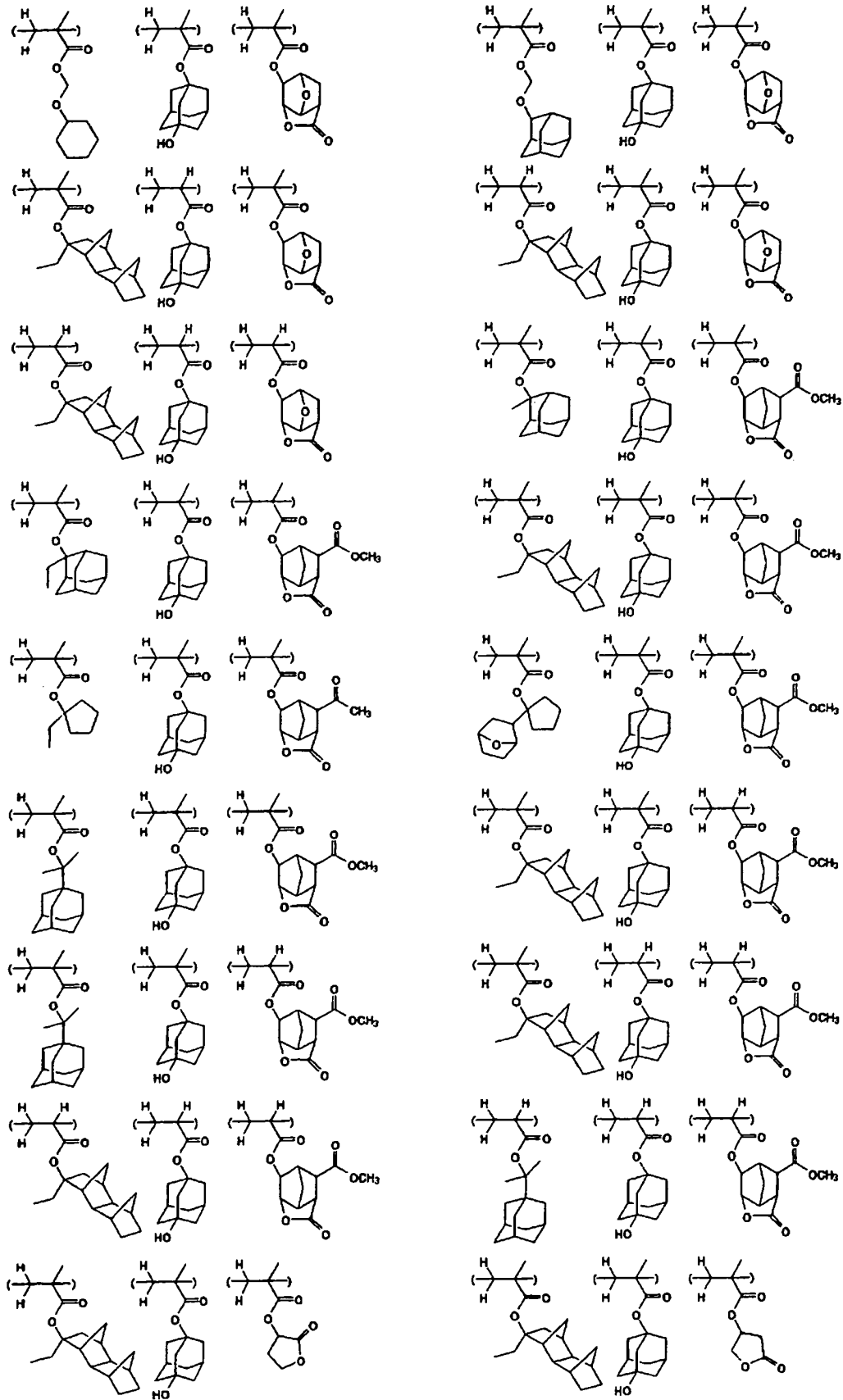


上述式 (R1) 中，由組成比 a1'、b1'、c1'、d1' 之重複單位所構成之高分子化合物，具體而言例如以下之例示，但並非限定於此。

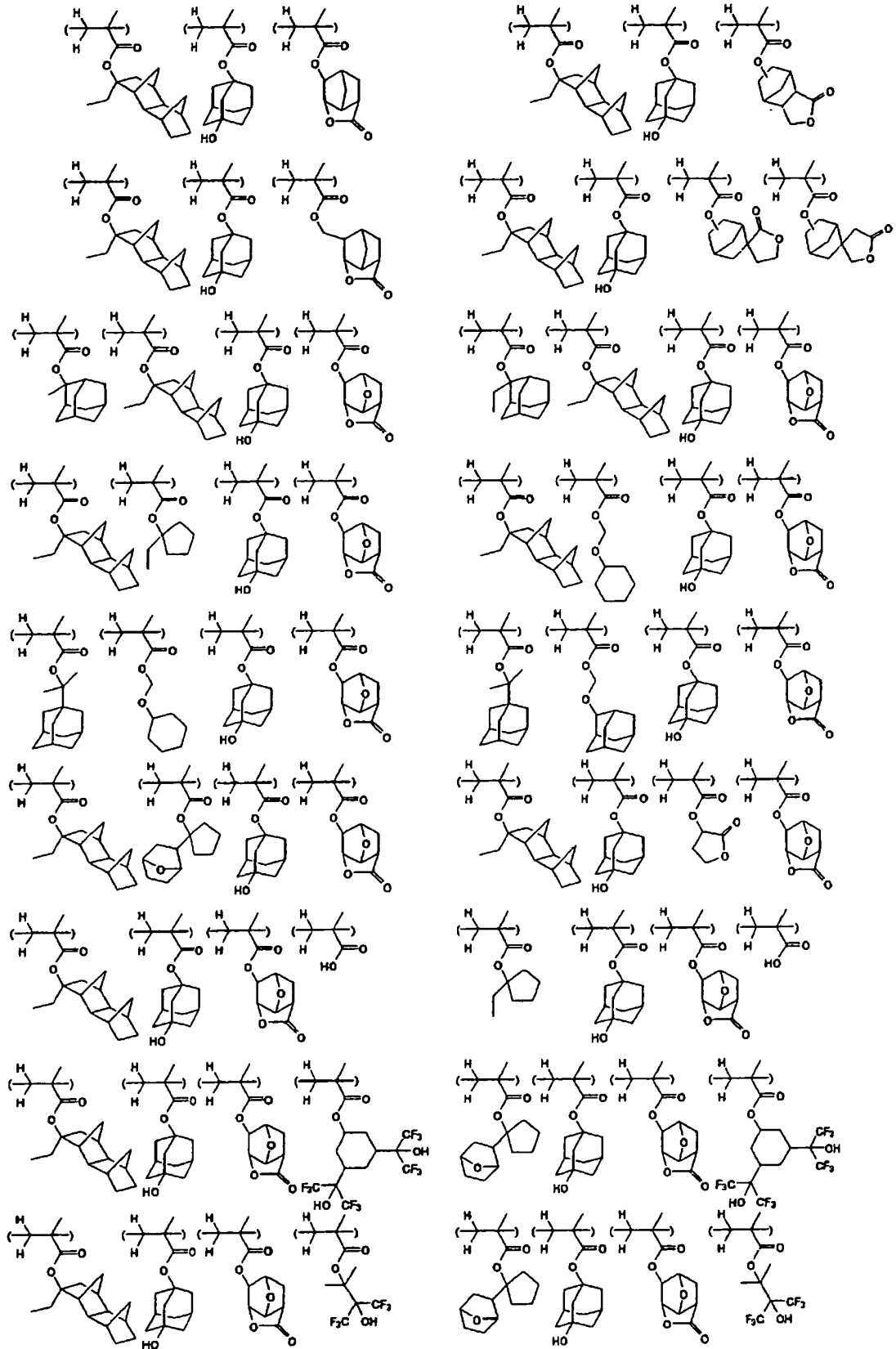
【化59】



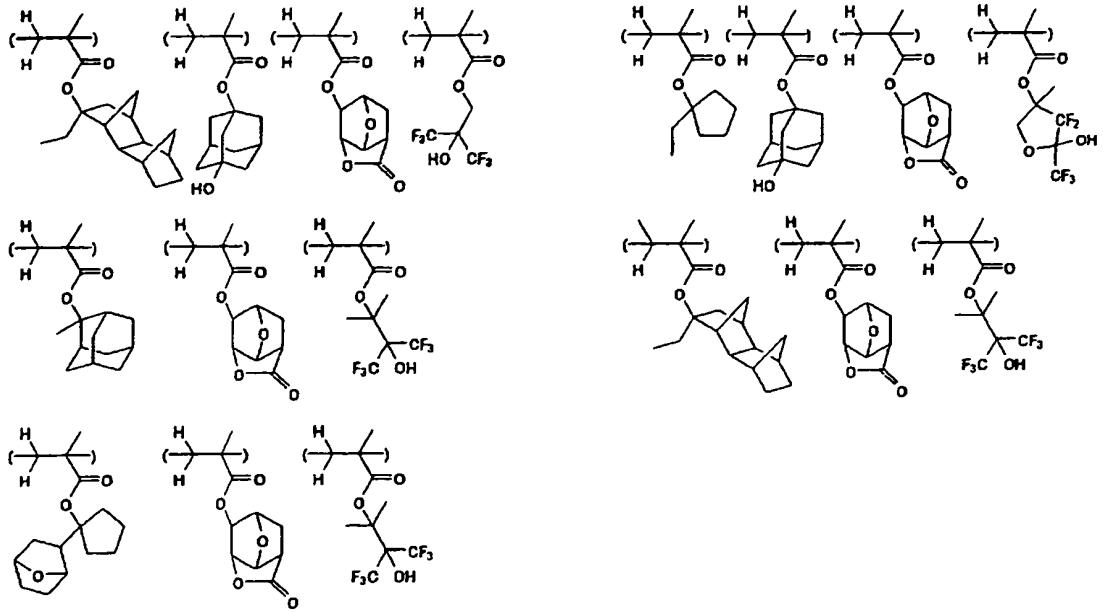
【化60】



【化61】

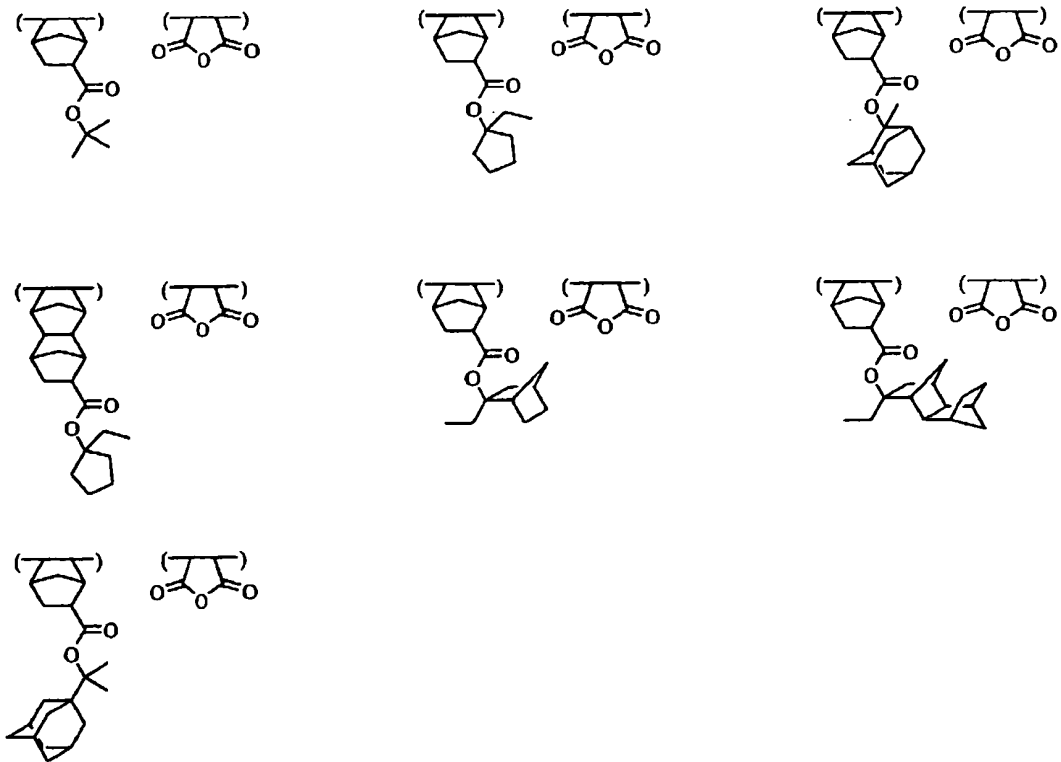


【化6 2】



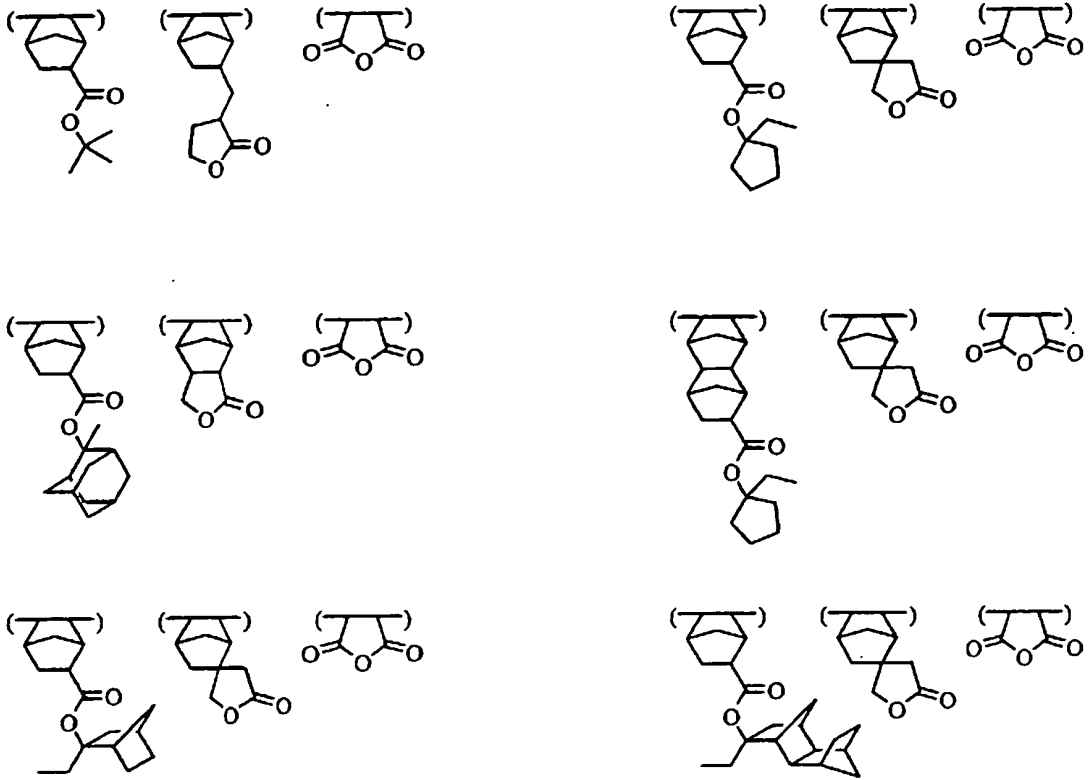
上述式 (R1) 中，由組成比  $a2'$ 、 $b2'$ 、 $c2'$ 、 $d2'$  之重複單位所構成之高分子化合物，具體而言例如以下之例示，但並非限定於此。

【化6 3】

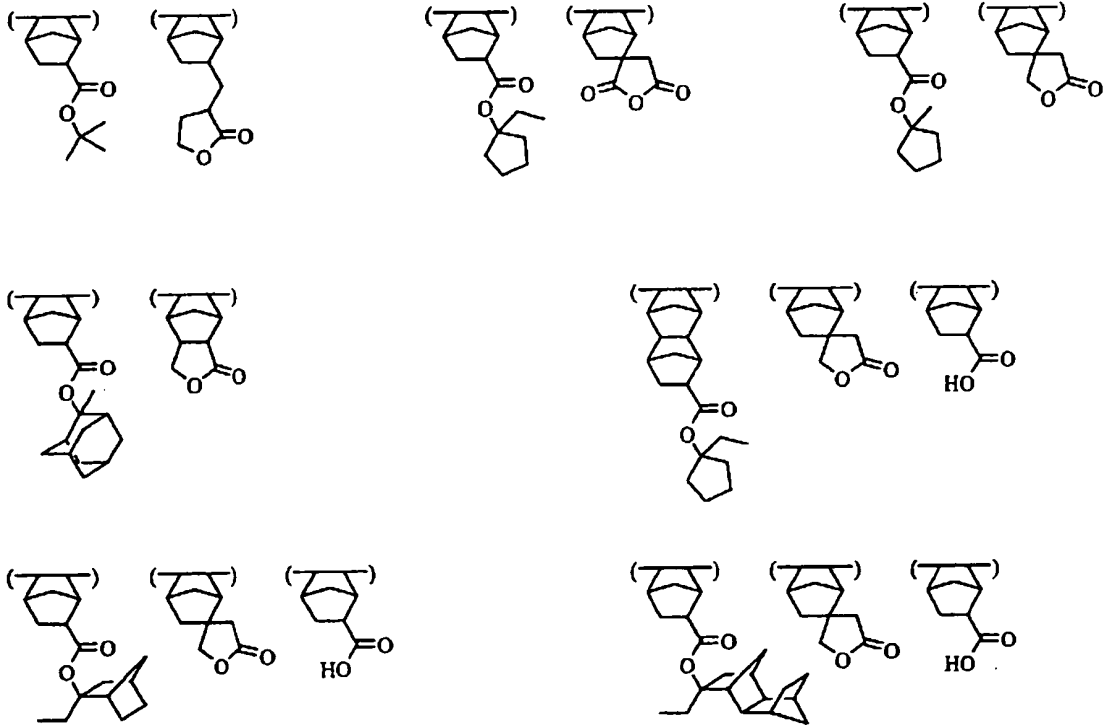




## 【化64】



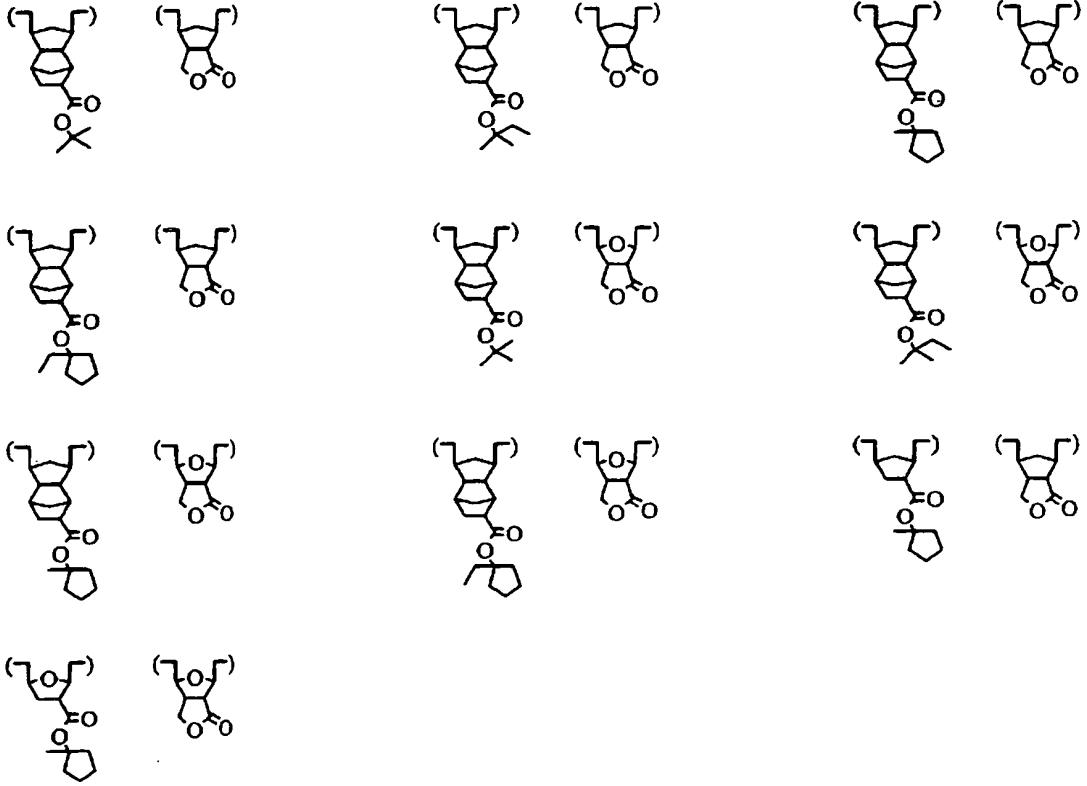
## 【化65】

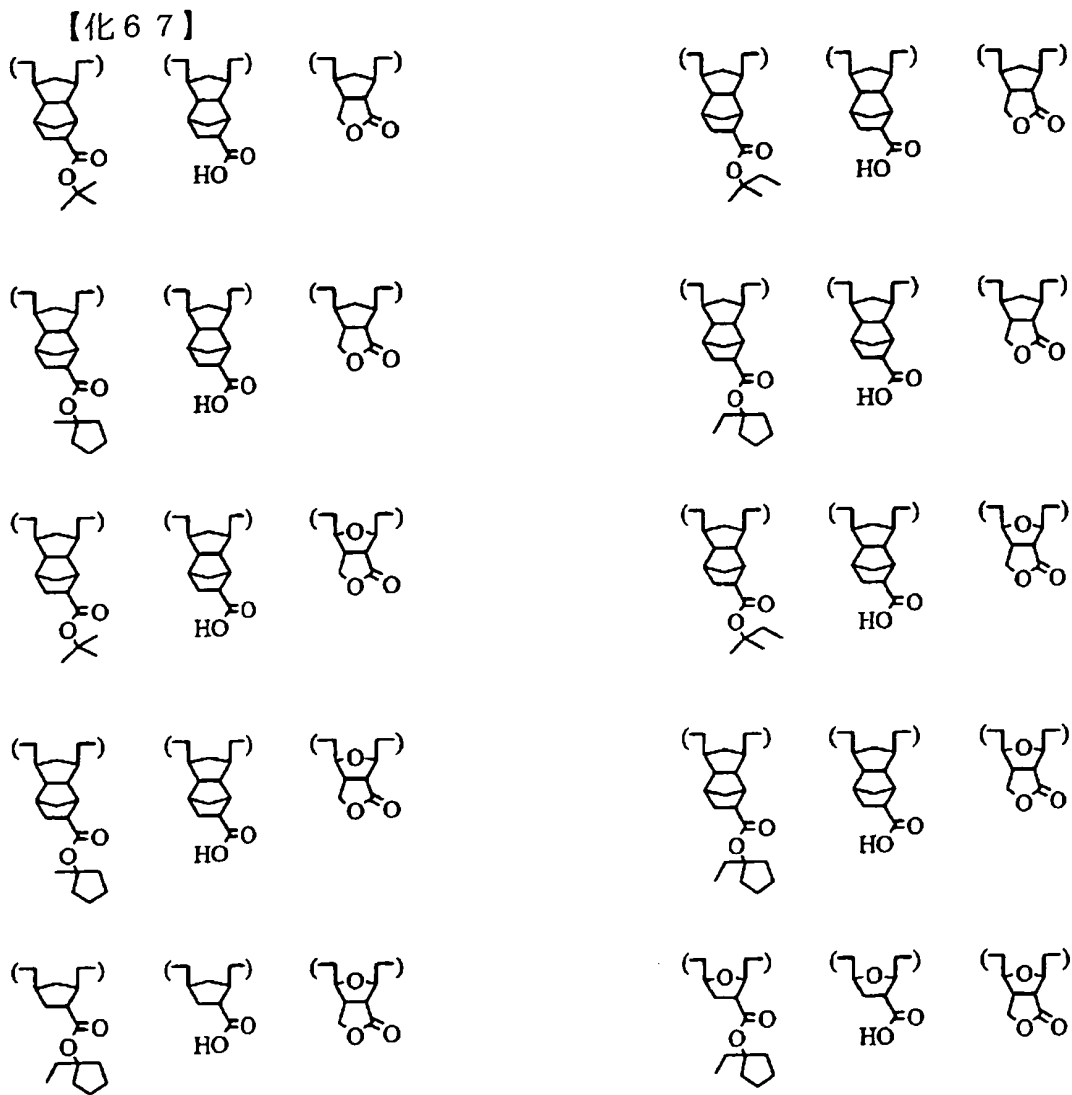


上述式 (R1) 中，由組成比  $a3'$ 、 $b3'$ 、 $c3'$ 、 $d3'$  之重複單位所構成之高分子化合物，具體而言例如以下之例示

， 但 並 非 限 定 於 此 。

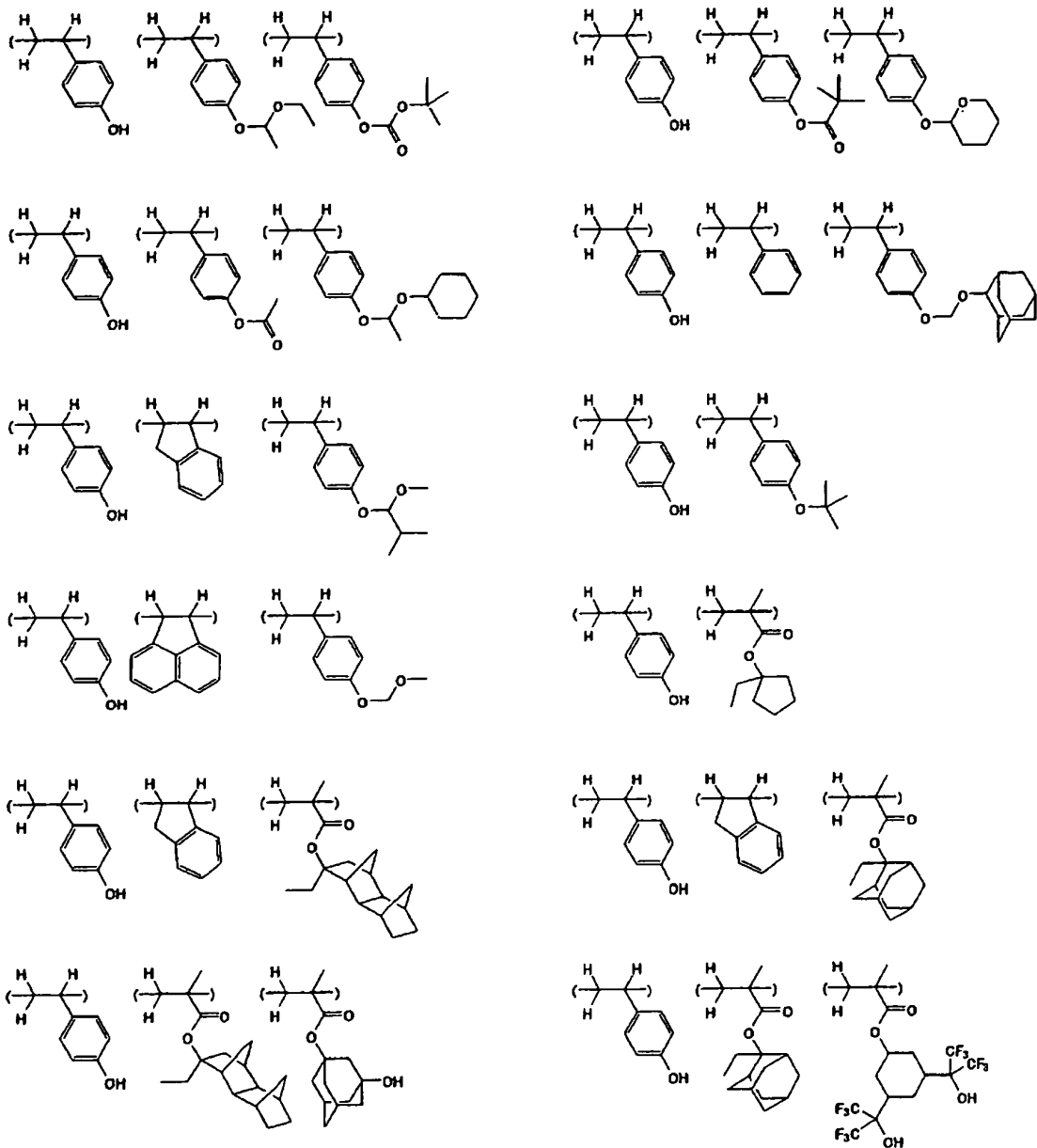
【化 6 6】





上述式 (R2) 之高分子化合物，具體而言例如以下之例示，但並非限定於此。

## 【化68】



上述其他高分子化合物之添加量，於與本發明之上述樹脂成份（A）之合計量為 100 質量份之際，較佳為 0～80 質量份，更佳為 0～60 質量份，最佳為 0～50 質量份。添加之情形中，以 20 質量份以上，特別是以 30 質量份以上為佳。上述其他高分子化合物之添加量為 80 質量份以下時，可充分發揮本發明之樹脂成份（A）的特徵，而可降低造成解析性降低或圖型形狀劣化等之疑慮。又，上

可發生全氟鏈烷磺酸之光酸產生劑，一般被廣泛地使用於 ArF 化學增幅型光阻材料之用途，其中，又以全氟辛烷磺酸，或其衍生物以首載文字之 PFOS 而廣為所知，但會造成 C-F 鍵結所生成之安定性（非分解性）或疏水性、親油性所生成之生態濃縮性、蓄積性等問題。對於前述 PFOS 之問題，以降低上述通式（8）中所含氟之取代率所得之部份氟取代鏈烷磺酸為有效之方法。

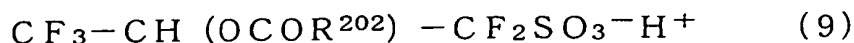
具體之磺酸的例示，例如 1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸、1,1,2,2-四氟-2-（降冰片烷-2-基）乙烷磺酸、1,1,2,2-四氟-2-（四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二-3-烯-8-基）乙烷磺酸等。

可發生部份氟取代鏈烷磺酸之酸產生劑，亦有已公開之例示，例如，特表 2004-531749 號公報中，揭示  $\alpha, \alpha$ -二氟烯烴與硫化合物所得之  $\alpha, \alpha$ -二氟烷基磺酸鹽，其經由曝光可發生磺酸之光酸產生劑，具體而言例如含有二（4-tert-丁基苯基）碘鎘 1,1-二氟-1-磺酸酯-2-（1-萘基）乙烯之光阻材料，或特開 2004-2252 號公報、特開 2005-352466 號公報、特開 2006-257078 號公報等亦有使用可發生部份氟化鏈烷磺酸之光酸產生劑之光阻材料被公開。

但是，上述文獻所公開之酸產生劑中，皆無法同時達成提高解析性與改善半色調相位位移光罩使用下之表面凹凸或微凹凸耐性之效果，故必須與本發明所主張之如先前說明之特定樹脂（A），及後詳述之特定之鎘鹽（C）組

合。

又，更佳之磺酸例如含有下述通式（9）或（10）所示之酯基的構造。



其中，上述通式（9）中， $\text{R}^{202}$  為可取代或未取代之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或可取代或未取代之碳數 6~14 之芳基。

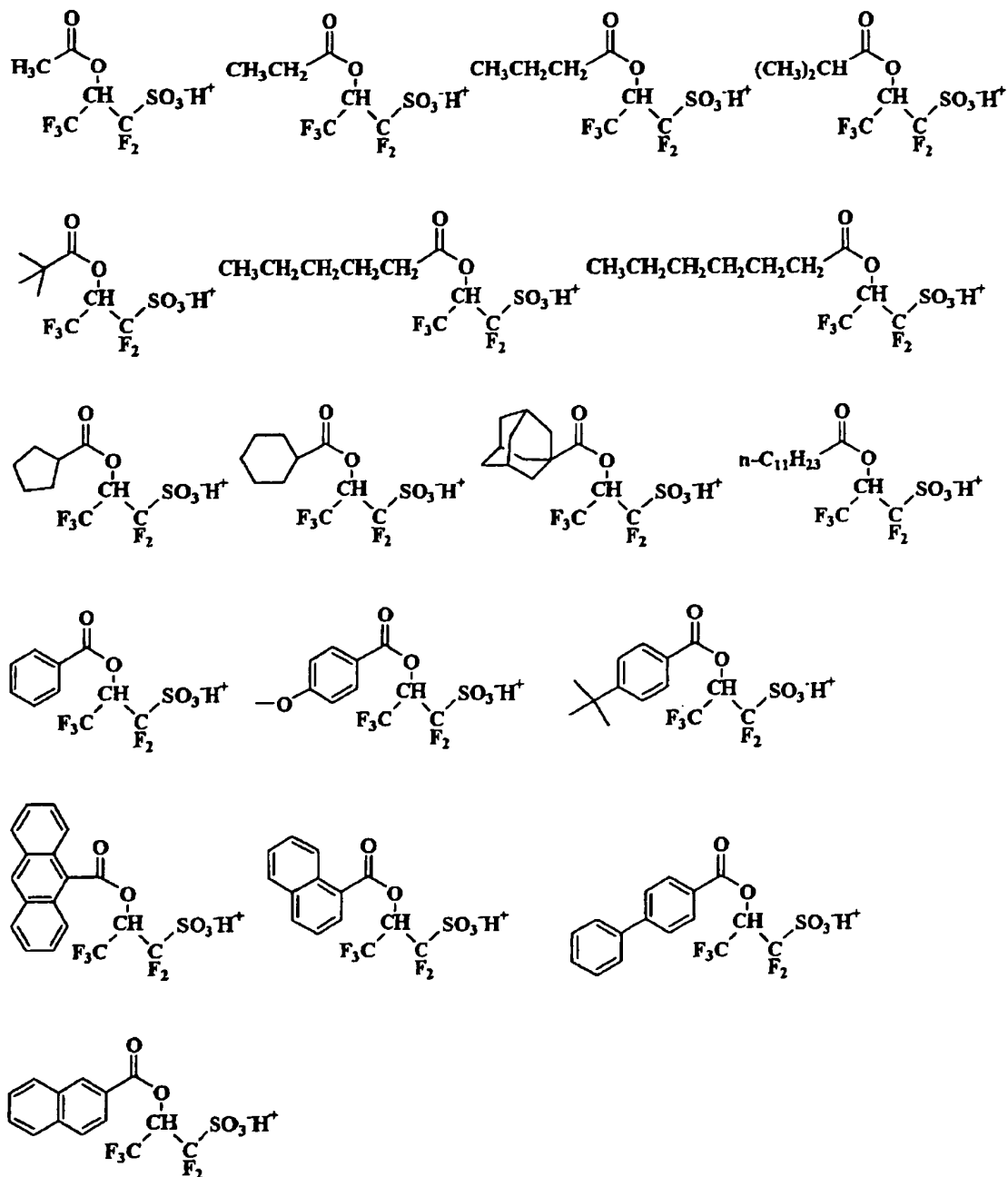
更具體而言例如、甲基、乙基、*n*-丙基、*sec*-丙基、環丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*iso*-丁基、*tert*-丁基、*n*-戊基、環戊基、*n*-己基、環己基、*n*-辛基、*n*-癸基、*n*-十二烷基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、二環〔2.2.1〕庚烯-2-基、苯基、4-甲氧基苯基、4-*tert*-丁基苯基、4-聯苯基、1-萘基、2-萘基、10-蒎基、2-吡喃基等。其中較佳使用者，例如 *tert*-丁基、環己基、1-金剛烷基、苯基、4-*tert*-丁基苯基、4-甲氧基苯基、4-聯苯基、1-萘基、2-萘基等，更佳為 *tert*-丁基酯、環己基、苯基、4-*tert*-丁基苯基等。

又，具有取代基之烷基、芳基，例如 2-羧基乙基、2-(甲氧基羰基)乙基、2-(環己基氧基羰基)乙基、2-(1-金剛烷基甲氧基羰基)乙基、2-羧基環己基、2-(甲氧基羰基)環己基、2-(環己基氧基羰基)環己基、2-(1-金剛烷基甲氧基羰基)環己基、2-羧

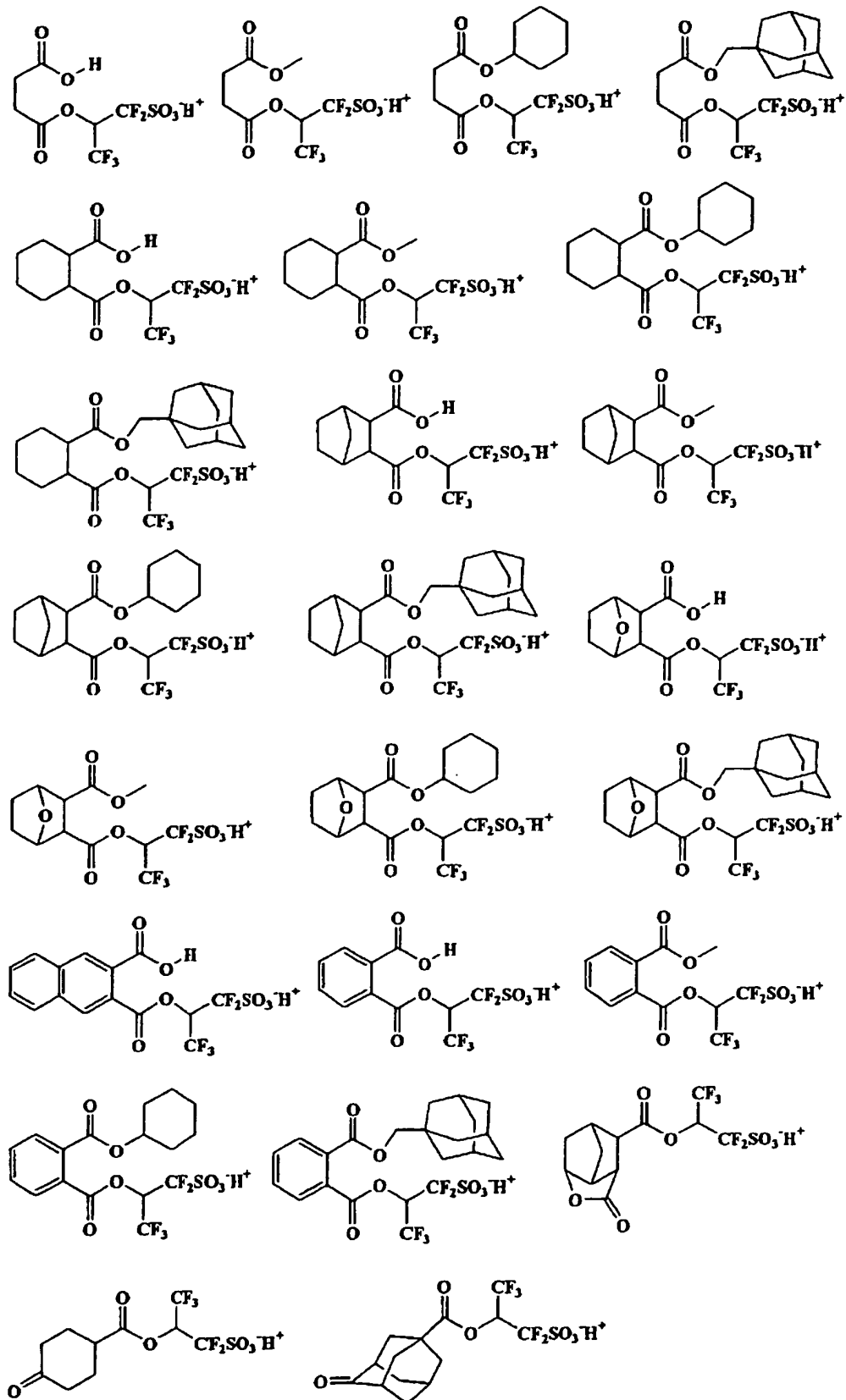
基苯基、2-羧基萘基、4-酮基環己基、4-酮基-1-金剛烷基等。

通式(9)所示之磺酸，更具體之例示係如下所述。

【化69】



【化70】



又，上述通式(10)中， $\text{R}^{203}$  為取代或未取代之碳數



光阻材料用之光酸產生劑，例如銻鹽、碘銻鹽、胍磺酸酯、磺醯氧醯亞胺為代表之化合物，但並非限定於此。

上述銻鹽之陰離子為上述之磺酸陰離子，陽離子之具體例示為三苯基銻鹽、4-羥基苯基二苯基銻鹽、雙(4-羥基苯基)苯基銻鹽、三(4-羥基苯基)銻鹽、(4-tert-丁氧基苯基)二苯基銻鹽、雙(4-tert-丁氧基苯基)苯基銻鹽、三(4-tert-丁氧基苯基)銻鹽、(3-tert-丁氧基苯基)二苯基銻鹽、雙(3-tert-丁氧基苯基)苯基銻鹽、三(3-tert-丁氧基苯基)銻鹽、(3,4-二tert-丁氧基苯基)二苯基銻鹽、雙(3,4-二tert-丁氧基苯基)苯基銻鹽、三(3,4-二tert-丁氧基苯基)銻鹽、二苯基(4-硫基苯氧基苯基)銻鹽、(4-tert-丁氧基羰基甲基氧基苯基)二苯基銻鹽、三(4-tert-丁氧基羰基甲基氧基苯基)銻鹽、(4-tert-丁氧基苯基)雙(4-二甲基胺基苯基)銻鹽、三(4-二甲基胺基苯基)銻鹽、2-萘基二苯基銻鹽、二甲基-2-萘基銻鹽、4-羥基苯基二甲基銻鹽、4-甲氧基苯基二甲基銻鹽、三甲基銻鹽、2-酮基環己基環己基甲基銻鹽、三萘基銻鹽、三苳基銻鹽、二苯基甲基銻鹽、二甲基苯基銻鹽、2-酮基-2-苯基乙基硫基環戊銻、二苯基2-噁噁基銻鹽、4-n-丁氧基萘基-1-硫基環戊銻、2-n-丁氧基萘基-1-硫基環戊銻、4-甲氧基萘基-1-硫基環戊銻、2-甲氧基萘基-1-硫基環戊銻等。更佳為三苯基銻鹽、4-tert-丁基苯基二苯基銻鹽、4-tert-丁氧基苯基二苯基

銻鹽、三(4-tert-丁基苯基)銻鹽、(4-tert-丁氧基羰基甲基氧基苯基)二苯基銻鹽等。

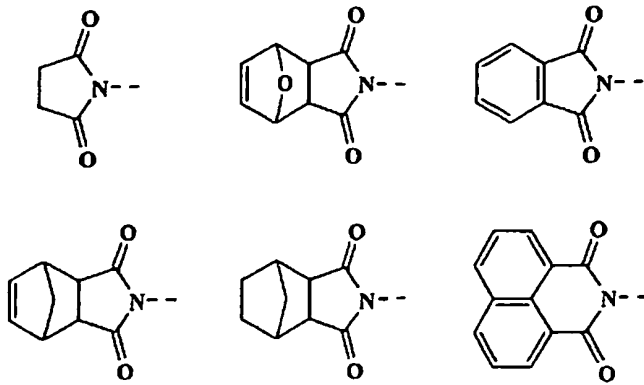
此外，例如 4-(甲基丙烯醯氧基)苯基二苯基銻鹽、4-(丙烯醯氧基)苯基二苯基銻鹽、4-(甲基丙烯醯氧基)苯基二甲基銻鹽、4-(丙烯醯氧基)苯基二甲基銻鹽等。前述可聚合之銻鹽陽離子，例如可參考特開平 4-230645 號公報、特開 2005-84365 號公報等，前述可聚合之銻鹽，可作為上述高分子化合物之構成成份的單體使用。

上述碘鎗鹽之陰離子為上述磺酸陰離子，陽離子之具體例示為雙(4-甲基苯基)碘鎗、雙(4-乙基苯基)碘鎗、雙(4-tert-丁基苯基)碘鎗、雙(4-(1,1-二甲基丙基)苯基)碘鎗、4-甲氧基苯基苯基碘鎗、4-tert-丁氧基苯基苯基碘鎗、4-丙烯醯氧基苯基苯基碘鎗、4-甲基丙烯醯氧基苯基苯基碘鎗等，其中又以雙(4-tert-丁基苯基)碘鎗為較佳使用。

N-磺醯氧醯亞胺化合物為上述之磺酸為 N-羥基醯亞胺與磺酸酯鍵結所得者，除磺酸酯部以外，醯亞胺骨架之例示的具體內容係如下所述。又，醯亞胺骨架可參考特開 2003-252855 號公報。

又，磺酸酯部之鍵結位置係以虛線表示。

【化 7 2】



脲磺酸酯化合物係為上述之磺酸為脲與磺酸酯鍵結所得者，更具體之脲磺酸酯的骨架之例示係如下所述。又，磺酸酯部之鍵結位置係以虛線表示。又，該些脲磺酸酯之骨架係如美國專利第 6261738 號明細書、特開平 9-95479 號公報、特開平 9-208554 號公報、特開平 9-230588 號公報、專利第 2906999 號公報、特開平 9-301948 號公報、特開 2000-314956 號公報、特開 2001-233842 號公報、國際公開第 2004/074242 號公報所記載之內容。

，或於 1,1'-羰基二咪唑之存在下，與對應之醇反應而合成磺酸鈉，該磺酸鹽作為銻鹽、碘鎘鹽之方式可使用公知之方法進行。作為醯亞胺磺酸酯、肟磺酸酯時，可將上述磺酸鹽以公知之方法作為鹵化磺醯、磺酸酐，並與對應之羥基醯亞胺、肟反應而可合成。

上述通式（10）所示之磺酸亦與通式（9）所示之磺酸相同般，因分子內具有酯部位，故可大幅提高分子設計之範圍。又，該些可發生磺酸之光酸產生劑於製作裝置之步驟中可輕易地使用於塗佈、曝光前燒焙、曝光、曝光後燒焙、顯影等步驟。此外，於 ArF 浸液曝光之際可抑制溶出於水以外，也不會影響於晶圓上所殘留之水，而可抑制缺陷。製作裝置後之光阻廢液處理之際，因酯部位會產生鹼水解，故可變換為更低分子量之低蓄積性之化合物，且以燃燒廢棄之際，亦因氟取代率較低，故具有更高之燃燒性。

本發明之化學增幅型光阻材料中之光酸產生劑（B）的添加量可為任一添加量，但對光阻材料中之基礎聚合物（本發明之樹脂成份（A）或必要時所添加之其他樹脂成份）100 質量份較佳為 0.1~20 質量份，更佳為 0.1~10 質量份。光酸產生劑為 20 質量份以下時，將較不容易引起解析性之劣化或，顯影／光阻剝離時產生異物等問題。上述光酸產生劑，可單獨或將 2 種以上混合使用亦可。此外，於曝光波長中使用透過率較低之光酸產生劑時，可以其添加量控制光阻膜中之透過率。

上述之化合物 (B) 以外，可再含有可感應活性光線或放射線而發生酸之其他光酸產生劑。該光酸產生劑只要可經高能量線照射而發生酸之化合物即可，其可使用以往之光阻材料，特別是化學增幅光阻材料所使用之公知的任一光酸產生劑皆可。較佳之光酸產生劑例如銻鹽、碘鎘鹽、N-磺醯氧醯亞胺、肟-O-磺酸酯型酸產生劑等。可感應活性光線或放射線而發生酸者，例如部份氟化之鏈烷磺酸、芳烴磺酸、三全氟烷基磺醯甲基化物、雙全氟烷基磺醯醯亞胺、全氟 1,3-丙烯雙磺醯醯亞胺等為較佳使用者。其內容將詳述於下，其可單獨或將 2 種以上混合使用。

銻鹽，例如銻鹽陽離子與磺酸酯或雙（取代烷基磺醯基）醯亞胺、三（取代烷基磺醯基）甲基化物之鹽，銻鹽陽離子與三苯基銻鹽、（4-tert-丁氧基苯基）二苯基銻鹽、雙（4-tert-丁氧基苯基）苯基銻鹽、三（4-tert-丁氧基苯基）銻鹽、（3-tert-丁氧基苯基）二苯基銻鹽、雙（3-tert-丁氧基苯基）苯基銻鹽、三（3-tert-丁氧基苯基）銻鹽、（3,4-二tert-丁氧基苯基）二苯基銻鹽、雙（3,4-二tert-丁氧基苯基）苯基銻鹽、三（3,4-二tert-丁氧基苯基）銻鹽、二苯基（4-硫代苯氧基苯基）銻鹽、（4-tert-丁氧基羰基甲基氧基苯基）二苯基銻鹽、三（4-tert-丁氧基羰基甲基氧基苯基）銻鹽、（4-tert-丁氧基苯基）雙（4-二甲基胺基苯基）銻鹽、三（4-二甲基胺基苯基）銻鹽、2-萘基二苯基銻鹽、

二甲基 2-萘基銻鹽、4-羥基苯基二甲基銻鹽、4-甲氧基苯基二甲基銻鹽、三甲基銻鹽、2-酮基環己基環己基甲基銻鹽、三萘基銻鹽、三苄基銻鹽、二苯基甲基銻鹽、二甲基苯基銻鹽、2-酮基-2-苯基乙基硫基環戊鎗、4-n-丁氧基萘基-1-硫基環戊鎗、2-n-丁氧基萘基-1-硫基環戊鎗等，磺酸酯例如五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、2,2,2-三氟乙烷磺酸酯、五氟苯磺酸酯、4-三氟甲基苯磺酸酯、4-氟基苯磺酸酯等，雙（取代烷基磺醯基）醯亞胺例如雙三氟甲基磺醯基醯亞胺、雙五氟乙基磺醯基醯亞胺、雙七氟丙基磺醯基醯亞胺、全氟-1,3-丙烯雙磺醯基醯亞胺等，三（取代烷基磺醯基）甲基化物例如三-三氟甲基磺醯基甲基化物等，或該些組合之銻鹽等。

碘鎗鹽，例如碘鎗陽離子與磺酸酯或雙（取代烷基磺醯基）醯亞胺、三（取代烷基磺醯基）甲基化物之鹽，二苯基碘鎗、雙（4-tert-丁基苯基）碘鎗、4-tert-丁氧基苯基苯基碘鎗、4-甲氧基苯基苯基碘鎗等之芳基碘鎗陽離子，與磺酸酯之五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、2,2,2-三氟乙烷磺酸酯、五氟苯磺酸酯、4-三氟甲基苯磺酸酯、4-氟基苯磺酸酯等，雙（取代烷基磺醯基）醯亞胺例如雙三氟甲基磺醯基醯亞胺、雙五氟乙基磺醯基醯亞胺、雙七氟丙基磺醯基醯亞胺、全氟-1,3-丙烯雙磺醯基醯亞胺等，三（取代烷基磺醯基）甲基化物例如三-三氟甲基磺醯基甲基化物等，或該些組合之碘鎗鹽。

N-磺醯氧醯亞胺型光酸產生劑，例如琥珀酸醯亞胺

、萘二羧酸醯亞胺、苯甲酸醯亞胺、環己基二羧酸醯亞胺、5-降冰片烯-2,3-二羧酸醯亞胺、7-氧代二環[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸醯亞胺等醯亞胺骨架與五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、2,2,2-三氟乙烷磺酸酯、五氟基苯磺酸酯、4-三氟甲基苯磺酸酯、4-氟基苯磺酸酯等之組合的化合物等。

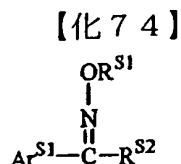
焦棊酚三磺酸酯型光酸產生劑，例如有焦棊酚、氟胺基乙烷醇、鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚之羥基全部被五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、2,2,2-三氟乙烷磺酸酯、五氟基苯磺酸酯、4-三氟甲基苯磺酸酯、4-氟基苯磺酸酯等所取代之化合物等。

硝基苄基磺酸酯型光酸產生劑例如 2,4-二硝基苄基磺酸酯、2-硝基苄基磺酸酯、2,6-二硝基苄基磺酸酯等，磺酸酯，具體而言例如五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、2,2,2-三氟乙烷磺酸酯、五氟基苯磺酸酯、4-三氟甲基苯磺酸酯、4-氟基苯磺酸酯等。又，苄基側之硝基被三氟甲基所取代之化合物亦可使用。

乙二醇衍生物型之光酸產生劑，例如日本專利第 2906999 號公報或特開平 9-301948 號公報所記載之化合物等，具體而言例如雙-O-(2,2,2-三氟乙烷磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二醇、雙-O-(p-氟基苯磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二醇、雙-O-(p-三氟甲基苯磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二醇、雙-O-(2,2,2-三氟乙烷磺醯基)-環己二酮二肟、雙-O-(p-氟基苯磺醯基)-環

己二酮二肼、雙-O-(p-三氟甲基苯磺醯基)-環己二酮二肼等。

下述式所示之肼磺酸酯(例如 WO2004/074242 之具體例記載內容)等。



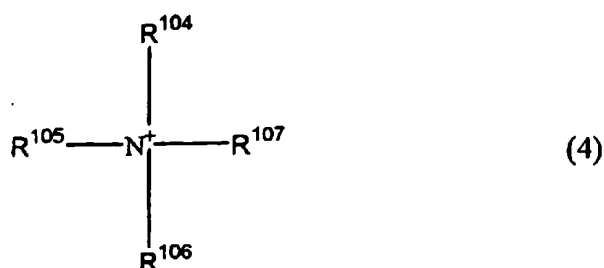
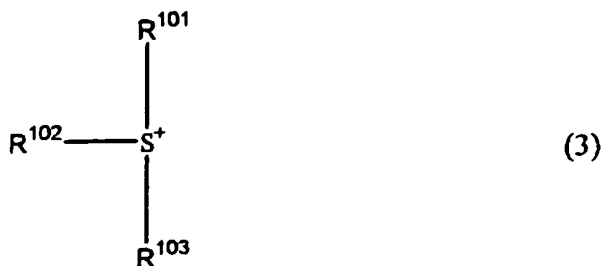
(上述式中,  $\text{R}^{\text{S}1}$  係取代或非取代之碳數 1~10 之鹵烷基磺醯基、鹵苯基磺醯基。 $\text{R}^{\text{S}2}$  係碳數 1~11 之鹵烷基。 $\text{Ar}^{\text{S}1}$  係取代或非取代之芳香族基或雜芳香族基)

具體而言, 例如 2-[2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(p-氟基苯磺醯基氧代亞胺基)-戊基]-苄、2-[2,2,3,3,4,4-五氟-1-(p-氟基苯磺醯基氧代亞胺基)-丁基]-苄、2-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-(p-氟基苯磺醯基氧代亞胺基)-己基]-苄、2-[2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(p-氟基苯磺醯基氧代亞胺基)-戊基]-4-聯苯、2-[2,2,3,3,4,4-五氟-1-(p-氟基苯磺醯基氧代亞胺基)-丁基]-4-聯苯、2-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-(p-氟基苯磺醯基氧代亞胺基)-己基]-4-聯苯等。

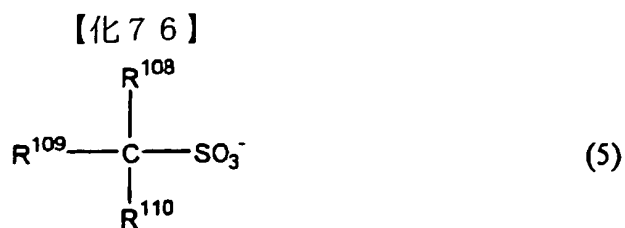
又, 雙肼磺酸酯例如特開平 9-208554 號公報所記載之化合物, 特別是雙( $\alpha$ -(p-氟基苯磺醯基氧基)亞胺基)-p-伸苯基二乙腈、雙( $\alpha$ -(p-氟基苯磺醯基氧基)亞胺基)-m-伸苯基二乙腈等。



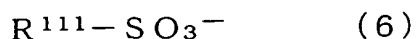
【化 7 5】



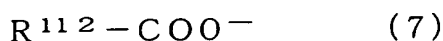
( 式中、 $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$  爲各自獨立之可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基、或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代。又， $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$  之中之 2 個以上可相互鍵結並與式中之 S 共同形成環亦可。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  爲各自獨立之可含有氫原子、或醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基、或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代。又， $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  之中之 2 個以上可相互鍵結並與式中之 N 共同形成環。 )



( 式中， $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$  為各自獨立之可含有氫原子、或氟以外之鹵素原子，或醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基、或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可。又， $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$  中之 2 個以上可相互鍵結而形成環。 )



( 式中， $R^{111}$  為碳數 1~20 之芳基，該芳基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代；又，可被碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基以一個或複數個取代。 )



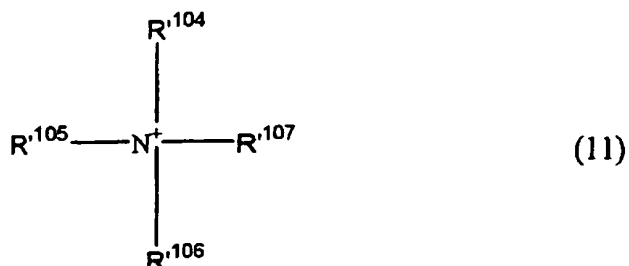
( 式中， $R^{112}$  為可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基、或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代。 )

又，鎊鹽 ( C ) 之陽離子，以下述通式 ( 11 ) 所示之 4 級鎊鹽者為佳。

該些前述鎊鹽 ( C ) 之陽離子為通式 ( 11 ) 所示之 4 級鎊鹽時，因氮原子上並未存在氫原子，故與其他強鹼性

之含氮有機化合物共存下亦不會引起質子之移動，而具有優良之長期保存安定性。

【化 7 7】



(式中， $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  為各自獨立之碳數 1 ~ 20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  之中之 2 個以上可相互鍵結並與式中之 N 共同形成環)

上述通式 (3) 所示之銻鹽陽離子之具體例如，三苯基銻鹽、4-羥基苯基二苯基銻鹽、雙(4-羥基苯基)苯基銻鹽、三(4-羥基苯基)銻鹽、(4-tert-丁氧基苯基)二苯基銻鹽、雙(4-tert-丁氧基苯基)苯基銻鹽、三(4-tert-丁氧基苯基)銻鹽、(3-tert-丁氧基苯基)二苯基銻鹽、雙(3-tert-丁氧基苯基)苯基銻鹽、三(3-tert-丁氧基苯基)銻鹽、(3,4-二 tert-丁氧基苯基)二苯基銻鹽、雙(3,4-二 tert-丁氧基苯基)苯基銻鹽、三(3,4-二 tert-丁氧基苯基)銻鹽、二苯基(4-硫代苯氧基苯基)銻鹽、(4-tert-丁氧基羰基甲基氧基苯基)二苯基銻鹽、三(4-tert-丁氧基羰基甲基氧基苯基)銻鹽、(4-tert-丁氧基苯基)雙(4-二甲基胺基苯基)銻鹽、三(4-二甲基胺基苯基)銻鹽、2-萘基

二苯基銻鹽、二甲基-2-萘基銻鹽、4-羥基苯基二甲基銻鹽、4-甲氧基苯基二甲基銻鹽、三甲基銻鹽、2-酮基環己基環己基甲基銻鹽、三萘基銻鹽、三苄基銻鹽、二苯基甲基銻鹽、二甲基苯基銻鹽、2-酮基-2-苯基乙基硫基環戊鎗、二苯基-2-噁噁基銻鹽、4-n-丁氧基萘基-1-硫基環戊鎗、2-n-丁氧基萘基-1-硫基環戊鎗、4-甲氧基萘基-1-硫基環戊鎗、2-甲氧基萘基-1-硫基環戊鎗等。更佳為三苯基銻鹽、4-tert-丁基苯基二苯基銻鹽、4-tert-丁氧基苯基二苯基銻鹽、三(4-tert-丁基苯基)銻鹽、(4-tert-丁氧基羰基甲基氧基苯基)二苯基銻鹽等。

此外，例如 4-(甲基丙烯醯氧基)苯基二苯基銻鹽、4-(丙烯醯氧基)苯基二苯基銻鹽、4-(甲基丙烯醯氧基)苯基二甲基銻鹽、4-(丙烯醯氧基)苯基二甲基銻鹽等。有關該可聚合之銻鹽陽離子，可參考特開平 4-230645 號公報、特開 2005-84365 號公報等，該些可聚合之銻鹽，例如可加入上述高分子化合物之重複單位中。

上述通式(4)所示之銻鹽陽離子例如氮或第一級、第二級、第三級之脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、複素環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、具有醇性之含氮化合物等之氮原子加成質子所得之銻鹽陽離子、4級銻鹽陽離子等。

具體而言，第1級之脂肪銻類例如有甲銻、乙銻、正

丙銨、異丙銨、正丁銨、異丁銨、*sec*-丁銨、*tert*-丁銨、戊銨、*tert*-戊銨、環戊銨、己銨、環己銨、庚銨、辛銨、壬銨、癸銨、月桂銨、十六烷銨、甲二銨、乙二銨等；第 2 級之脂肪銨族類例如有二甲銨、二乙銨、二正丙銨、二異丙銨、二正丁銨、二異丁銨、二-*sec*-丁銨、二戊銨、二環戊銨、二己銨、二環己銨、二庚銨、二辛銨、二壬銨、二癸銨、二月桂銨、二-十六烷銨、甲基（甲基胺基）甲基銨、甲基-2-（甲基胺基）乙基銨等；第 3 級之脂肪族銨類例如有三甲銨、三乙銨、三正丙銨、三異丙銨、三正丁銨、三異丁銨、三-*sec*-丁銨、三戊銨、三環戊銨、三己銨、三環己銨、三庚銨、三辛銨、三壬銨、三癸銨、三月桂銨、三-十六烷銨、二甲基（甲基胺基）甲基銨、二甲基-2-（甲基胺基）乙基銨等。

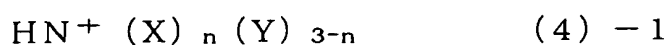
又，混合銨類例如有二甲基乙銨、甲基乙基丙銨、苯甲銨、苯乙銨、苯甲基二甲銨等。芳香族銨類及雜環銨類之具體例有苯銨衍生物（例如苯銨、*N*-甲基苯銨、*N*-乙基苯銨、*N*-丙基苯銨、*N,N*-二甲基苯銨、2-甲基苯銨、3-甲基苯銨、4-甲基苯銨、任意的取代位置的乙基苯銨、任意的取代位置的丙基苯銨、任意的取代位置的三甲基苯銨、2-硝基苯銨、3-硝基苯銨、4-硝基苯銨、2,4-二硝基苯銨、2,6-二硝基苯銨、3,5-二硝基苯銨、任意的取代位置的 *N,N*-二甲基甲苯銨等）、二苯基（對甲苯基）銨、甲基二苯銨、三苯銨、任意的取代位置的胺基苯銨、萘銨、任意的取代位置的胺基萘銨、吡咯衍生物

(例如吡咯、2H-吡咯、1-甲基吡咯、2,4-二甲基吡咯、2,5-二甲基吡咯、N-甲基吡咯等)、噁唑衍生物(例如噁唑、異噁唑等)、噻唑衍生物(例如噻唑、異噻唑等)、咪唑衍生物(例如咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑等)、吡唑衍生物、呋咱衍生物、吡咯啉衍生物(例如吡咯啉、2-甲基-1-吡咯啉等)、吡咯烷衍生物(例如吡咯烷、N-甲基吡咯烷、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等)、咪唑啉衍生物、咪唑並吡啶衍生物、吡啶衍生物(例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-(1-丁基戊基)吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3-甲基-2-苯基吡啶、4-tert-丁基吡啶、二苯基吡啶、苯甲基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、二甲氧基吡啶、4-吡咯烷基吡啶、2-(1-乙基丙基)吡啶、胺基吡啶、二甲胺基吡啶等)、噁嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡嗪衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑烷衍生物、六氫吡啶衍生物、哌嗪衍生物、嗎啉衍生物、吡啶衍生物、異吡啶衍生物、1H-吡啶衍生物、吡啶啉衍生物、喹啉衍生物(例如喹啉等)、異喹啉衍生物、噌啉衍生物、喹唑啉衍生物、喹喔啉衍生物、酞嗪衍生物、嘧啶衍生物、喋啶衍生物、咪唑衍生物、菲繞啉衍生物、吡啶衍生物、吩嗪衍生物、1,10-菲繞啉衍生物等。

又，具有羧基之含氮化合物，例如胺基苯甲酸、吡啶羧酸、胺基酸衍生物(例如尼古丁酸、丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、枸橼酸、甘氨酸、組氨酸、異賴氨酸、甘氨酸

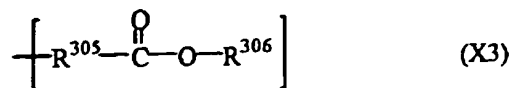
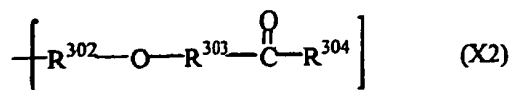
白氨酸、白氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、蘇氨酸、賴氨酸、3-胺基吡嗪-2-羧酸、甲氧基丙氨酸)等；具有磺醯基之含氮化合物例如 3-吡啶磺酸、對甲苯磺酸吡啶鎂等；具有羥基之含氮化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物例如有 2-羥基吡啶、具有任意取代位置之羥基苯鎂、具有任意取代位置之羥基-甲基-苯鎂、羥基喹啉鎂、二羥基喹啉鎂、2-羥乙酯鎂鹽、雙(2-羥乙酯)鎂鹽、三(2-羥乙酯)鎂鹽、乙基雙(2-羥乙酯)鎂鹽、二乙基(2-羥乙酯)鎂鹽、羥丙酯鎂鹽、雙(羥丙酯)鎂鹽、三(羥丙酯)鎂鹽、4-(2-羥乙酯)嗎啉鎂、2-(2-羥乙酯)吡啶鎂、1-(2-羥乙酯)六氫吡啶鎂、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]六氫吡啶鎂、(2-羥乙酯)六氫吡啶鎂、1-(2-羥乙酯)六氫吡嗪鎂、1-(2-羥乙酯)-2-吡咯烷鎂、2,3-二羥丙酯六氫吡啶鎂、2,3-二羥丙酯吡咯烷鎂、8-羥基久洛尼啶鎂、3-羥基醌啶鎂等。

此外，例如下述通式(4)-1所示之鎂陽離子。



(式中，n 為 1、2 或 3。側鏈 X 可相同或不同，可以下述通式(X1)~(X3)所示。)

【化 7 8】



(側鏈 Y 可為相同或不同之氫原子或直鏈狀、分支狀或環狀之碳數 1 至 20 的烷基，其可含有醚基或羥基。又，X 彼此可鍵結形成環)

其中， $\text{R}^{300}$ 、 $\text{R}^{302}$ 、 $\text{R}^{305}$  為碳數 1 至 4 之直鏈狀或分支狀之伸烷基； $\text{R}^{301}$ 、 $\text{R}^{304}$  為氫原子、碳數 1 至 20 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，可含有 1 個或多個之羥基、醚基、酯基、內酯環。

$\text{R}^{303}$  為單鍵、碳數 1 至 4 之直鏈狀或分支狀之伸烷基， $\text{R}^{306}$  為碳數 1 至 20 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，可含有 1 個或多個羥基、醚基、酯基、內酯環。

通式 (4) - 1 表示之化合物，具體例如三 (2-甲氧甲氧乙基) 鉍、三 {2- (2-甲氧乙氧基) 乙基} 鉍、三 {2- (2-甲氧乙氧甲氧基) 乙基} 鉍、三 {2- (1-甲氧乙氧基) 乙基} 鉍、三 {2- (1-乙氧乙氧基) 乙基} 鉍、三 {2- (1-乙氧丙氧基) 乙基} 鉍、三 [2- {2- (2-羥基乙氧基) 乙氧基} 乙基] 鉍、4,7,13,16,21,24-六氧雜-1,10-二氮雜二環 [8,8,8] 二十六烷質子加成物、4,7,13,18-四氧雜-1,10-二氮雜二環 [8,5,5] 二十烷質子加成物、1,4,10,13-四氧雜-7,16-二氮雜二環十八烷質子加成物



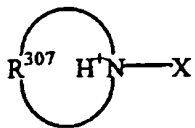
、1-氮雜-12-冠-4 質子加成物、1-氮雜-15-冠-5 質子加成物、1-氮雜-18-冠-6 質子加成物、三(2-甲醯氧乙基)鉍、三(2-乙醯氧乙基)鉍、三(2-丙醯氧乙基)鉍、三(2-丁醯氧乙基)鉍、三(2-異丁醯氧乙基)鉍、三(2-戊醯氧乙基)鉍、三(2-己醯氧乙基)鉍、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(乙醯氧乙醯氧基)乙鉍、三(2-甲氧羰氧乙基)鉍、三(2-tert-丁氧羰氧乙基)鉍、三[2-(2-氧代丙氧基)乙基]鉍、三[2-(甲氧羰甲基)氧乙基]鉍、三[2-(tert-丁氧羰甲基氧基)乙基]鉍、三[2-(環己基氧基羰甲基氧基)乙基]鉍、三(2-甲氧羰乙基)鉍、三(2-乙氧基羰乙基)鉍、N,N-雙(2-羥乙基)2-(甲氧羰基)乙鉍、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)2-(甲氧羰基)乙鉍、N,N-雙(2-羥乙基)2-(乙氧羰基)乙鉍、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(乙氧羰基)乙鉍、N,N-雙(2-羥乙基)2-(2-甲氧乙氧羰基)乙鉍、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(2-甲氧乙氧羰基)乙鉍、N,N-雙(2-羥乙基)2-(2-羥基乙氧羰基)乙鉍、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(2-乙醯氧乙氧羰基)乙鉍、N,N-雙(2-羥乙基)2-[(甲氧羰基)甲氧羰基]乙鉍、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-[(甲氧羰基)甲氧羰基]乙鉍、N,N-雙(2-羥乙基)2-(2-氧代丙氧羰基)乙鉍、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(2-氧代丙氧羰基)乙鉍、N,N-雙(2-羥乙基)2-(四氫糠氧基羰基

) 乙銨、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(四氫糠氧基羰基)乙銨、N,N-雙(2-羥乙基)2-[2-(氧代四氫呋喃-3-基)氧羰基]乙銨、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-[ (2-氧代四氫呋喃-3-基)氧羰基]乙銨、N,N-雙(2-羥乙基)2-(4-羥基丁氧羰基)乙銨、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)2-(4-甲醯氧基丁氧羰基)乙銨、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)2-(2-甲醯氧乙氧基羰基)乙銨、N,N-雙(2-甲氧乙基)2-(甲氧羰基)乙銨、N-(2-羥乙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]銨、N-(2-乙醯氧乙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]銨、N-(2-羥乙基)雙[2-(乙氧羰基)乙基]銨、N-(2-乙醯氧乙基)雙[2-(乙氧羰基)乙基]銨、N-(3-羥基-1-丙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]銨、N-(3-乙醯氧基-1-丙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]銨、N-(2-甲氧乙基)雙[2-(甲氧羰基)乙基]銨、N-丁基雙[2-(甲氧羰基)乙基]銨、N-丁基雙[2-(2-甲氧乙氧羰基)乙基]銨、N-甲基雙(2-乙醯氧乙基)銨、N-乙基雙(2-乙醯氧乙基)銨、N-甲基雙(2-三甲基乙醯氧乙基)銨、N-乙基雙[2-(甲氧基羰氧基)乙基]銨、N-乙基雙[2-(tert-丁氧羰氧基)乙基]銨、三(甲氧羰甲基)銨、三(乙氧羰甲基)銨、N-丁基雙(甲氧羰甲基)銨、N-己基雙(甲氧羰甲基)銨、 $\beta$ -(二乙銨基)- $\delta$ -戊內醯銨質子加成物。

此外，例如具有下述通式(4)-2所示具有環狀結

構之銨陽離子。

【化79】



(4)-2

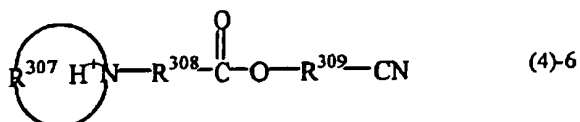
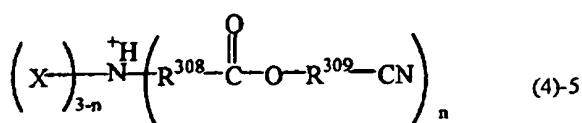
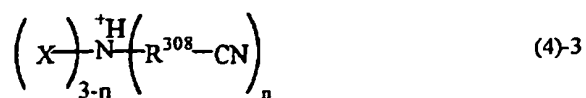
(式中，X 係如上所述，R<sup>307</sup> 係碳數 2 至 20 之直鏈狀或分支狀之伸烷基，可含有 1 個或多數個羰基、醚基、酯基或硫醚)。

上述式 (4) - 2 之具體例有 1 - [2 - (甲氧甲氧基) 乙基]吡咯烷、1 - [2 - (甲氧甲氧基) 乙基]六氫吡啶、4 - [2 - (甲氧甲氧基) 乙基]嗎啉、1 - [2 - [2 - (甲氧乙氧基) 甲氧基]乙基]吡咯烷、1 - [2 - [2 - (甲氧乙氧基) 甲氧基]乙基]六氫吡啶、4 - [2 - [2 - (甲氧乙氧基) 甲氧基]乙基]嗎啉、乙酸 2 - (1 - 吡咯基) 乙酯、乙酸 2 - 六氫吡啶基乙酯、乙酸 2 - 嗎啉乙酯、甲酸 2 - (1 - 吡咯基) 乙酯、丙酸 2 - 六氫吡啶基乙酯、乙醯氧乙酸 2 - 嗎啉乙酯、甲氧基乙酸 2 - (1 - 吡咯基) 乙酯、4 - [2 - (甲氧羰氧基) 乙基]嗎啉、1 - [2 - (tert - 丁氧羰氧基) 乙基]六氫吡啶、4 - [2 - (2 - 甲氧乙氧羰氧基) 乙基]嗎啉、3 - (1 - 吡咯基) 丙酸甲酯、3 - 六氫吡啶基丙酸甲酯、3 - 嗎啉基丙酸甲酯、3 - (硫基嗎啉基) 丙酸甲酯、2 - 甲基 - 3 - (1 - 吡咯基) 丙酸甲酯、3 - 嗎啉基丙酸乙酯、3 - 六氫吡啶基丙酸甲氧羰基甲酯、3 - (1 - 吡咯基) 丙酸 2 - 羥乙酯、3 - 嗎啉基丙酸 2 - 乙醯氧乙酯、3 - (1 - 吡咯基) 丙酸 2 - 氧代四氫呋喃 - 3 - 酯、3 - 嗎啉

基丙酸四氫糠酯、3-六氫吡啶基丙酸縮水甘油酯、3-嗎啉基丙酸 2-甲氧基乙酯、3-(1-吡咯基)丙酸 2-(2-甲氧乙氧基)乙酯、3-嗎啉基丙酸丁酯、3-六氫吡啶基丙酸環己酯、 $\alpha$ -(1-吡咯基)甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -六氫吡啶基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -嗎啉基- $\delta$ -戊內酯、1-吡咯基乙酸甲酯、六氫吡啶基乙酸甲酯、嗎啉基乙酸甲酯、硫基嗎啉基乙酸甲酯、1-吡咯基乙酸乙酯、嗎啉基乙酸 2-甲氧基乙酯、2-甲氧基乙酸 2-嗎啉基乙酯、2-(2-甲氧乙氧基)乙酸 2-嗎啉基乙酯、2-[2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基]乙酸 2-嗎啉基乙酯、己酸 2-嗎啉基乙酯、辛酸 2-嗎啉基乙酯、癸酸 2-嗎啉基乙酯、月桂酸 2-嗎啉基乙酯、十四酸 2-嗎啉基乙酯、十六酸 2-嗎啉基乙酯、十八酸 2-嗎啉基乙酯之質子加成物。

又，例如含有下述通式(4)-3至(4)-6所示含氰基之銨陽離子。

【化80】



(式中，X、R<sup>307</sup>、n係與上述內容相同，R<sup>308</sup>、R<sup>309</sup>係為相同或不同之碳數1至4之直鏈狀或分支狀之伸烷基)。

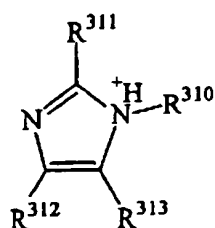
上述通式(4)-3至(4)-6所示含有氰基之銨陽離子的具體例如3-(二乙胺基)丙腈、N,N-雙(2-羥乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-甲氧乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙[2-(甲氧甲氧基)乙基]-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-甲氧乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-氰乙基)-N-(2-羥乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-乙醯氧乙基)-N-(2-氰乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-氰乙基)-N-乙基-3-胺基丙腈、N-

(2-氰乙基) - N - (2-羥乙基) - 3-胺基丙腈、N -  
 (2-乙醯氧乙基) - N - (2-氰乙基) - 3-胺基丙腈  
 、N - (2-氰乙基) - N - (2-甲醯氧乙基) - 3-胺基  
 丙腈、N - (2-氰乙基) - N - (2-甲氧乙基) - 3-胺  
 基丙腈、N - (2-氰乙基) - N - [2 - (甲氧甲氧基) 乙  
 基] - 3-胺基丙腈、N - (2-氰乙基) - N - (3-羥基  
 - 1-丙基) - 3-胺基丙腈、N - (3-乙醯基 - 1-丙基  
 ) - N - (2-氰乙基) - 3-胺基丙腈、N - (2-氰乙基  
 ) - N - (3-甲醯氧基 - 1-丙基) - 3-胺基丙腈、N -  
 (2-氰乙基) - N - 四氫糠基 - 3-胺基丙腈、N,N - 雙  
 (2-氰乙基) - 3-胺基丙腈、二乙胺基乙腈、N,N - 雙  
 (2-羥乙基) 胺基乙腈、N,N - 雙(2-乙醯氧乙基) 胺  
 基乙腈、N,N - 雙(2-甲醯氧乙基) 胺基乙腈、N,N - 雙  
 (2-甲氧乙基) 胺基乙腈、N,N - 雙[2 - (甲氧甲氧基)  
 乙基]胺基乙腈、N - 氰甲基 - N - (2-甲氧乙基) - 3 -  
 胺基丙酸甲酯、N - 氰甲基 - N - (2-羥乙基) - 3 - 胺  
 基丙酸甲酯、N - (2-乙醯氧乙基) - N - 氰甲基 - 3 -  
 胺基丙酸甲酯、N - 氰甲基 - N - (2-羥乙基) 胺基乙腈  
 、N - (2-乙醯氧乙基) - N - (氰甲基) 胺基乙腈、N  
 - 氰甲基 - N - (2-甲醯氧乙基) 胺基乙腈、N - 氰甲基  
 - N - (2-甲氧乙基) 胺基乙腈、N - 氰甲基 - N - [2 -  
 (甲氧甲氧基) 乙基]胺基乙腈、N - (氰甲基) - N - (  
 3-羥基 - 1-丙基) 胺基乙腈、N - (3-乙醯氧基 - 1-  
 丙基) - N - (氰甲基) 胺基乙腈、N - 氰甲基 - N - (3

- 甲醯氧基 - 1 - 丙基 ) 胺基乙腈、N,N-雙(氰甲基)胺基乙腈、1-吡咯烷基丙腈、1-六氫吡啶基丙腈、4-嗎啉基丙腈、1-吡咯烷乙腈、1-六氫吡啶乙腈、4-嗎啉乙腈、3-二乙胺基丙酸氰甲酯、N,N-雙(2-羥乙基)-3-胺基丙酸氰甲酯、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)-3-胺基丙酸氰甲酯、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)-3-胺基丙酸氰甲酯、N,N-雙(2-甲氧乙基)-3-胺基丙酸氰甲酯、N,N-雙[2-(甲氧甲氧基)乙基]-3-胺基丙酸氰甲酯、3-二乙胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-雙(2-羥乙基)-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-雙(2-乙醯氧乙基)-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-雙(2-甲氧乙基)-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、N,N-雙[2-(甲氧甲氧基)乙基]-3-胺基丙酸(2-氰乙基)酯、1-吡咯烷丙酸氰甲酯、1-六氫吡啶丙酸氰甲酯、4-嗎啉丙酸氰甲酯、1-吡咯烷丙酸(2-氰乙基)酯、1-六氫吡啶丙酸(2-氰乙基)酯、4-嗎啉丙酸(2-氰乙基)酯之質子加成物。

又，例如具有下述通式(4)-7所示具有咪唑骨架及極性官能基之銨陽離子。

【化81】

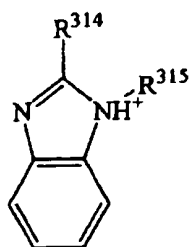


(4)-7

(上述式中， $R^{310}$  為具有碳數 2 至 20 之直鏈、支鏈或環狀之極性官能基的烷基，極性官能基係含有 1 個或多數個羥基、羰基、酯基、醚基、硫醚基、碳酸酯基、氰基、縮醛基。 $R^{311}$ 、 $R^{312}$  及  $R^{313}$  為氫原子、碳數 1 至 10 之直鏈、支鏈或環狀的烷基、芳基或芳烷基)。

又，例如具有下述通式 (4) - 8 所示具有苯咪唑骨架及極性官能基之銨陽離子。

【化 8 2】



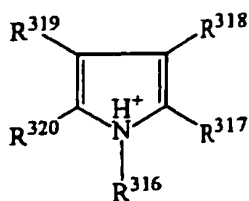
(4)-8

(上述式中， $R^{314}$  為氫原子、碳數 1 至 10 之直鏈、支鏈或環狀的烷基、芳基或芳烷基。 $R^{315}$  為具有碳數 1 至 20 之直鏈、支鏈或環狀之極性官能基之烷基，含有一個以上作為極性官能基之酯基、縮醛基、氰基，另外也可含有至少一個以上之羥基、羰基、醚基、硫醚基、碳酸酯基)。

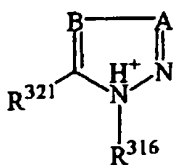
又，例如具有下述通式 (4) - 9 及 (4) - 10 所示之具有極性官能基之銨陽離子。



【化 8 3】



(4)-9

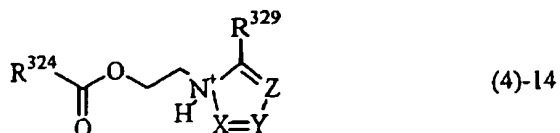
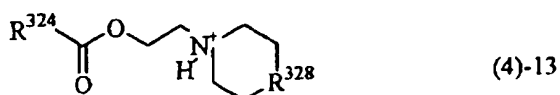
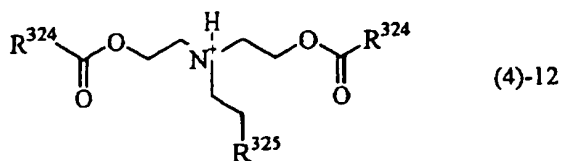
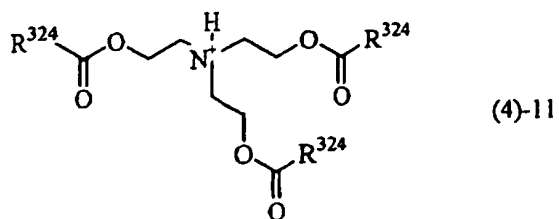


(4)-10

(式中，A 為氮原子或  $\equiv\text{C}-\text{R}^{322}$ 。B 為氮原子或  $\equiv\text{C}-\text{R}^{323}$ 。R<sup>316</sup> 為具有碳數 2~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之極性官能基的烷基，極性官能基為含有一個以上之羥基、羰基、酯基、醚基、硫醚基、碳酸酯基、氰基或縮醛基。R<sup>317</sup>、R<sup>318</sup>、R<sup>319</sup>、R<sup>320</sup> 係氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或芳基，或 R<sup>317</sup> 與 R<sup>318</sup>、R<sup>319</sup> 與 R<sup>320</sup> 分別鍵結可形成苯環、萘環或吡啶環。R<sup>321</sup> 為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或芳基。R<sup>322</sup>、R<sup>323</sup> 為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或芳基。R<sup>321</sup> 與 R<sup>323</sup> 鍵結可形成苯環或萘環)。

又，例如具有下述通式 (4) - 11、12、13 及 14 所示具有芳香族羧酸酯結構之銨陽離子。

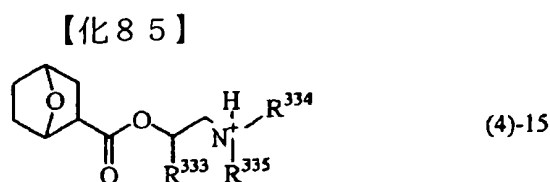
【化 8 4】



(式中， $R^{324}$  為碳數 6 至 20 之芳基或碳數 4~20 之雜芳基，氫原子之一部分或全部可被鹵原子、碳數 1~20 之直鏈、分支狀或環狀之烷基、碳數 6 至 20 之芳基、碳數 7 至 20 之芳烷基、碳數 1~10 之烷氧基、碳數 1~10 之醯氧基、或碳數 1~10 之烷硫基取代。 $R^{325}$  為  $CO_2R^{326}$ 、 $OR^{327}$  或氰基。 $R^{326}$  一部分之伸甲基可被氧原子取代之碳數 1~10 之烷基。 $R^{327}$  為一部分之伸甲基可被氧原子取代之碳數 1~10 之烷基或醯基。 $R^{328}$  為單鍵、伸甲基、伸乙基、硫原子或  $-O(CH_2CH_2O)_n-$  基。 $n=0, 1, 2, 3$  或 4。

$R^{329}$  為氫原子、甲基、乙基或苯基。X 為氮原子或  $CR^{330}$ 。  
 Y 為氮原子或  $CR^{331}$ 。Z 為氮原子或  $CR^{332}$ 。 $R^{330}$ 、 $R^{331}$ 、 $R^{332}$  係各自獨立為氫原子、甲基或苯基，或  $R^{330}$  與  $R^{331}$  或  $R^{331}$  與  $R^{332}$  鍵結可形成碳數 6~20 之芳香環或碳數 2~20 之雜芳香環)。

又，例如具有下述通式 (4) - 15 所示具有 7-氧雜降冰片烷-2-羧酸酯結構之銨陽離子。



(式中， $R^{333}$  為氫或碳數 1~10 之直鏈、分支狀或環狀之烷基。 $R^{334}$  與  $R^{335}$  係各自獨立之可含有一個或多數個醚基、羰基、酯基、醇、硫醚、腈、胺、亞胺、醯胺等之極性官能基之碳數 1~20 之烷基、碳數 6~20 之芳基、碳數 7~20 之芳烷基，氫原子之一部份可被鹵原子所取代。 $R^{334}$  與  $R^{335}$  相互鍵結可形成碳數 2~20 之雜環或雜芳香環)。

4 級銨鹽之具體例如四甲基銨鹽、三乙基甲基銨鹽、四乙基銨鹽、四丙基銨鹽、四丁基銨鹽、四辛基銨鹽、二癸基二甲基銨鹽、十三烷基甲基銨鹽、十六烷基三甲基銨鹽、十八烷基三甲基銨鹽、苯基三甲基銨鹽、苄基三甲基銨鹽、苄基三乙基銨鹽、苄基三丁基銨鹽、苄基二甲基十八烷基銨鹽等。

上述通式 (5) 所示之鏈烷磺酸陰離子之具體例如，

甲烷磺酸酯、乙烷磺酸酯、丙烷磺酸酯、丁烷磺酸酯、戊烷磺酸酯、己烷磺酸酯、環己烷磺酸酯、辛烷磺酸酯、10-莰烷磺酸酯等。

上述通式(6)所示之芳烴磺酸陰離子之具體例如，苯磺酸酯、4-甲苯磺酸酯、2-甲苯磺酸酯、任意取代位置之二甲苯磺酸酯、三甲基苯磺酸酯、均三甲苯磺酸酯、4-甲氧基苯磺酸酯、4-乙基苯磺酸酯、2,4,6-三異丙基苯磺酸酯、1-萘磺酸酯、2-萘磺酸酯、蔥醌-1-磺酸酯、蔥醌-2-磺酸酯、4-(4-甲基苯磺醯基氧基)苯磺酸酯、3,4-雙(4-甲基苯磺醯基氧基)苯磺酸酯、6-(4-甲基苯磺醯基氧基)萘-2-磺酸酯、4-苯基氧基苯磺酸酯、4-二苯基甲基苯磺酸酯、2,4-二硝基苯磺酸酯、十三烷基苯磺酸酯等。

上述通式(7)所示之羧酸陰離子之具體例如，甲酸陰離子、乙酸陰離子、丙酸陰離子、丁酸陰離子、異丁酸陰離子、戊酸陰離子、異戊酸陰離子、三甲基乙酸陰離子、己酸陰離子、辛酸陰離子、環己烷羧酸陰離子、環己基乙酸陰離子、月桂酸陰離子、肉荳蔻酸陰離子、棕櫚酸陰離子、硬脂酸陰離子、苯基乙酸陰離子、二苯基乙酸陰離子、苯氧基乙酸陰離子、苦杏仁酸陰離子、苯醯甲酸陰離子、肉桂酸陰離子、二氫肉桂酸陰離子、苯甲酸陰離子、甲基苯甲酸陰離子、水楊酸陰離子、萘羧酸陰離子、蔥羧酸陰離子、蔥醌羧酸陰離子、羥基乙酸陰離子、三甲基乙酸陰離子、乳酸陰離子、甲氧基乙酸陰離子、2-(2-甲

氧基乙氧基)乙酸陰離子、2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙酸陰離子、二酚酸陰離子、單氨基乙酸陰離子、二氨基乙酸陰離子、三氨基乙酸陰離子、三氟乙酸陰離子、五氟丙酸陰離子、七氟丁酸陰離子等，又例如琥珀酸、酒石酸、戊二酸、庚二酸、己二酸、苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸、環己烷二羧酸、環己烯二羧酸等二羧酸之單陰離子為例示。

上述通式(11)所示之4級銨鹽之具體例如四甲基銨鹽、三乙基甲基銨鹽、四乙基銨鹽、四丙基銨鹽、四丁基銨鹽、四辛基銨鹽、二癸基二甲基銨鹽、三癸基甲基銨鹽、六癸基三甲基銨鹽、十八烷基三甲基銨鹽等。

較佳之鎘鹽組合中，陽離子例如三苯基鎘鹽、三乙基銨鹽、四甲基銨鹽、四丁基銨鹽等，陰離子例如甲烷磺酸酯、10-苄烷磺酸酯、甲苯磺酸酯、均三甲苯磺酸酯、2,4,6-三異丙基苯磺酸酯、4-(4-甲基苯磺醯基氧基)苯磺酸酯、乙酸酯、苯甲酸酯、全氟丁酸陰離子等。

上述鎘鹽之合成並未有特別限定，而可使用公知之陰離子交換方法予以合成。可將對應於鎘鹽鏈烷磺酸酯、鎘鹽芳烴磺酸酯、4級之銨鹽鏈烷磺酸酯、4級之銨鹽芳烴磺酸酯之鎘鹽氯化物、鎘鹽溴化物、4級銨鹽氯化物、4級銨鹽溴化物與鏈烷磺酸或其鹽、芳烴磺酸或其鹽進行交換之方式予以合成。4級銨鹽以外之銨鹽除可以前驅物胺與鏈烷磺酸、芳烴磺酸或羧酸以中和反應予以合成以外，例如可將銨鹽酸鹽等鏈烷磺酸或其鹽、芳烴磺酸或其鹽與

陰離子交換之方式予以合成。

其中，羧酸酯中，因前驅物鎘氯化物、溴化物不易以定量方式進行陰離子交換，故使用離子交換樹脂使其形成羥基鎘後再進行陰離子交換，或使用銀離子或鉛離子，使其與反應系中所存在之氯化物離子、溴化物離子以銀鹽、鉛鹽形式沈澱去除之方式予以合成。

具有上述構造之鎘鹽（C）與上述光酸產生劑（B）併用時，（B）所發生之強酸之磺酸，會與弱酸之鹽（C）進行鹽交換反應，而發生強酸之鹽與弱酸。該弱酸（例如，磺酸之 $\alpha$ 位未經氟化之鏈烷磺酸、未被氟取代之芳基磺酸，或羧酸）缺乏引起樹脂之去保護反應能力，故結果會抑制縮醛保護基所特有之過度去保護反應。特別是與具有本發明所提案構造之縮醛保護基所保護之羧酸部份之樹脂成份（A）組合時，顯示出適度之抑制去保護之能力，而於維持解析性之同時，而可改善於微少曝光量區域之溶解，即，於使用半色調相位位移光罩時可改善表面凹凸或微凹凸耐性。

又，本發明之光阻材料，可添加經由酸而分解，發生酸之化合物（酸增殖化合物）。該些化合物例如記載於 J. Photopolym. Sci. and Tech., 8. 43-44, 45-46 (1995) ; J. Photopolym. Sci. and Tech., 9. 29-30 (1996) 。

酸增殖化合物之例示如 tert-丁基 2-甲基 2-甲苯磺醯氧甲基乙醯乙酸酯、2-苯基 2-(2-甲苯磺醯氧乙基) 1,3-二氧雜五環等，但並非限定於此。公知之光酸

產生劑中，會使安定性劣化，特別是熱安定性劣化之化合物多顯示出酸增殖化合物之性質。

本發明之光阻材料中，酸增殖化合物之添加量，相對於光阻材料中之基礎聚合物 100 質量份為 2 質量份以下，較佳為 1 質量份以下。添加量為 2 質量份以下時，可容易控制擴散，故可降低引起解析性之劣化、圖型形狀之劣化等疑慮。

本發明之光阻材料，除上述 (A) 及 (B) 及 (C) 成份以外，可再含有 (D) 有機溶劑，又，必要時可含有 (E) 含氮有機化合物、(F) 界面活性劑、(G) 其他成份。

本發明使用之有機溶劑只要是可溶解基礎樹脂、酸發生劑、其他添加劑等之有機溶劑時皆可使用。這種有機溶劑例如環己酮、甲基 - 2 - 正戊酮等之酮類；3 - 甲氧基丁醇、3 - 甲基 - 3 - 甲氧基丁醇、1 - 甲氧基 - 2 - 丙醇、1 - 乙氧基 - 2 - 丙醇等醇類；丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類；丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3 - 甲氧基丙酸甲酯、3 - 乙氧基丙酸乙酯、乙酸 *tert* - 丁酯、丙酸 *tert* - 丁酯、丙二醇單 *tert* - 丁醚乙酸酯等酯類； $\gamma$  - 丁內酯等內酯類，該可單獨使用 1 種或混合 2 種以上使用，但不限定於上述溶劑。本發明中，該溶劑中較適合使用對光阻成份中之酸產生劑之溶解性最優異之二乙二醇二甲醚

或 1-乙氧基-2-丙醇、丙二醇單甲醚乙酸酯及其混合溶劑。

有機溶劑之使用量係對於基礎聚合物 100 質量份時，使用 200 至 3,000 質量份，特別是以 400 至 2,500 質量份為更佳。

本發明之光阻材料中可含有 1 種或 2 種以上之 (E) 成份之含氮有機化合物。

含氮有機化合物可抑制因光酸產生劑所產生之酸擴散至光阻膜中之擴散速度的化合物。添加含氮有機化合物可抑制光阻膜中之酸之擴散速度，提高解像度，抑制曝光後之感度變化，或降低基板或環境之依存性，可提昇曝光寬容許度或圖型之外觀等。

該含氮有機化合物可使用以往使用於光阻材料，特別是增強化學型光阻材料中之公知之任一含氮有機化合物皆可；。例如有第 1 級、第 2 級、第 3 級之脂肪族胺類、混合胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺類、醯亞胺類、胺基甲酸酯類等。

具體而言，第 1 級之脂肪胺類例如有氨、甲胺、乙胺、正丙胺、異丙胺、正丁胺、異丁胺、sec-丁胺、tert-丁胺、戊胺、tert-戊胺、環戊胺、己胺、環己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、月桂胺、十六烷胺、甲二胺、乙二胺、四乙撐戊胺等；第 2 級之脂肪胺族類例如有二甲胺、



二乙胺、二正丙胺、二異丙胺、二正丁胺、二異丁胺、二 *sec*-丁胺、二戊胺、二環戊胺、二己胺、二環己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、二月桂胺、二-十六烷胺、*N,N*-二甲基甲撐二胺、*N,N*-二甲基乙二胺、*N,N*-二甲基四乙撐戊胺等；第 3 級之脂肪族胺類例如有三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三異丁胺、三 *sec*-丁胺、三戊胺、三環戊胺、三己胺、三環己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、三月桂胺、三-十六烷胺、*N,N,N',N'*-四甲基甲二胺、*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺、*N,N,N',N'*-四甲基四乙撐戊胺等。

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

物（例如吡咯啉、2-甲基-1-吡咯啉等）、吡咯烷衍生物（例如吡咯烷、N-甲基吡咯烷、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等）、咪唑啉衍生物、咪唑並吡啶衍生物、吡啶衍生物（例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-(1-丁基戊基)吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3-甲基-2-苯基吡啶、4-tert-丁基吡啶、二苯基吡啶、苯甲基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、二甲氧基吡啶、4-吡咯烷基吡啶、2-(1-乙基丙基)吡啶、胺基吡啶、二甲胺基吡啶等）、噻嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡嗪衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑烷衍生物、六氫吡啶衍生物、哌嗪衍生物、嗎啉衍生物、吡啶衍生物、異吡啶衍生物、1H-吡啶衍生物、吡啶啉衍生物、喹啉衍生物（例如喹啉、3-喹啉腈等）、異喹啉衍生物、噌啉衍生物、喹啉衍生物、喹啉衍生物、喹啉衍生物、酞嗪衍生物、嘧啶衍生物、喋啶衍生物、咪唑衍生物、菲繞啉衍生物、吡啶衍生物、吩嗪衍生物、1,10-菲繞啉衍生物、腺嘌呤衍生物、腺苷衍生物、鳥嘌呤衍生物、鳥苷衍生物、脲嘧啶衍生物、脲嗪衍生物等。

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

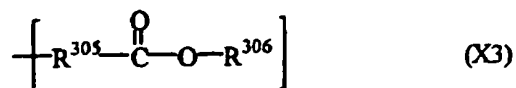
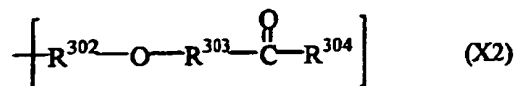
；具有羥基之含氮化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物例如有 2-羥基吡啶、胺基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吡啶甲醇氫化物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三異丙醇胺、2,2'-亞胺基二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺基-1-丙醇、4-胺基-1-丁醇、4-(2-羥乙基)嗎啉、2-(2-羥乙基)吡啶、1-(2-羥乙基)哌嗪、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]哌嗪、哌嗪乙醇、1-(2-羥乙基)吡咯烷、1-(2-羥乙基)-2-吡咯烷酮、3-六氫吡啶基-1,2-丙二醇、3-吡咯烷基-1,2-丙二醇、8-羥基久洛尼啶、3-吡啶醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡咯烷乙醇、1-氮雜環丙烷乙醇、N-(2-羥乙基)醯亞胺、N-(2-羥乙基)異尼古丁醯胺等。醯胺類例如甲醯胺、N-甲基醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯醯胺、1-環己基吡咯烷酮等。醯亞胺衍生物例如有酞醯亞胺、琥珀醯亞胺、馬來醯亞胺等。胺基甲酸酯類例如有 N-tert-丁氧基羰基-N,N-二環己基胺、N-tert-丁氧基羰基苯並咪唑、噁唑酮 (oxazolidinone)。

例如下述通式 (B1) - 1 所示之含氮有機化合物。



式中，n 為 1、2 或 3。側鏈 X 可相同或不同，可以下述通式 (X1) ~ (X3) 所示。

【化 8 6】



(式中，側鏈 Y 可為相同或不同之氫原子或直鏈狀、分支狀或環狀之碳數 1 至 20 的烷基，其可含有醚基或羥基。又，X 彼此可鍵結形成環)。

其中， $\text{R}^{300}$ 、 $\text{R}^{302}$ 、 $\text{R}^{305}$  為碳數 1 至 4 之直鏈狀或分支狀之伸烷基； $\text{R}^{301}$ 、 $\text{R}^{304}$  為氫原子、碳數 1 至 20 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，可含有 1 個或多個之羥基、醚基、酯基、內酯環。

$\text{R}^{303}$  為單鍵、碳數 1 至 4 之直鏈狀或分支狀之伸烷基， $\text{R}^{306}$  為碳數 1 至 20 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，可含有 1 個或多個羥基、醚基、酯基、內酯環。

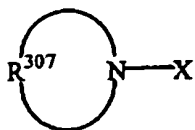
上述通式 (B1) - 1 表示之化合物，具體例如三(2-甲氧甲氧乙基)胺、三{2-(2-甲氧乙氧基)乙基}胺、三{2-(2-甲氧乙氧甲氧基)乙基}胺、三{2-(1-甲氧乙氧基)乙基}胺、三{2-(1-乙氧乙氧基)乙基}胺、三{2-(1-乙氧丙氧基)乙基}胺、三[2-{2-(2-羥基乙氧基)乙氧基}乙基]胺、4,7,13,16,21,24-六氧雜-1,10-二氮雜二環[8,8,8]二十六烷、4,7,13,18-四氧雜-1,10-二氮雜二環[8,5,5]二十烷、1,4,10,13-四氧雜-7,16-二氮雜二環十八烷、1-氮雜-12-冠-4、1-

氮雜 - 15 - 冠 - 5、1 - 氮雜 - 18 - 冠 - 6、三 ( 2 - 甲醯氧乙基 ) 胺、三 ( 2 - 乙醯氧乙基 ) 胺、三 ( 2 - 丙醯氧乙基 ) 胺、三 ( 2 - 丁醯氧乙基 ) 胺、三 ( 2 - 異丁醯氧乙基 ) 胺、三 ( 2 - 戊醯氧乙基 ) 胺、三 ( 2 - 己醯氧乙基 ) 胺、N,N - 雙 ( 2 - 乙醯氧乙基 ) 2 - ( 乙醯氧乙醯氧基 ) 乙胺、三 ( 2 - 甲氧羰氧乙基 ) 胺、三 ( 2 - tert - 丁氧羰氧乙基 ) 胺、三 [ 2 - ( 2 - 氧代丙氧基 ) 乙基 ] 胺、三 [ 2 - ( 甲氧羰甲基 ) 氧乙基 ] 胺、三 [ 2 - ( tert - 丁氧羰甲基氧基 ) 乙基 ] 胺、三 [ 2 - ( 環己基氧基羰甲基氧基 ) 乙基 ] 胺、三 ( 2 - 甲氧羰乙基 ) 胺、三 ( 2 - 乙氧基羰乙基 ) 胺、N,N - 雙 ( 2 - 羥乙基 ) 2 - ( 甲氧羰基 ) 乙胺、N,N - 雙 ( 2 - 乙醯氧基乙基 ) 2 - ( 甲氧羰基 ) 乙胺、N,N - 雙 ( 2 - 羥乙基 ) 2 - ( 乙氧羰基 ) 乙胺、N,N - 雙 ( 2 - 乙醯氧乙基 ) 2 - ( 乙氧羰基 ) 乙胺、N,N - 雙 ( 2 - 羥乙基 ) 2 - ( 2 - 甲氧乙氧羰基 ) 乙胺、N,N - 雙 ( 2 - 乙醯氧乙基 ) 2 - ( 2 - 甲氧乙氧羰基 ) 乙胺、N,N - 雙 ( 2 - 羥乙基 ) 2 - ( 2 - 羥基乙氧羰基 ) 乙胺、N,N - 雙 ( 2 - 乙醯氧乙基 ) 2 - ( 2 - 乙醯氧乙氧羰基 ) 乙胺、N,N - 雙 ( 2 - 羥乙基 ) 2 - [ ( 甲氧羰基 ) 甲氧羰基 ] 乙胺、N,N - 雙 ( 2 - 乙醯氧乙基 ) 2 - [ ( 甲氧羰基 ) 甲氧羰基 ] 乙胺、N,N - 雙 ( 2 - 羥乙基 ) 2 - ( 2 - 氧代丙氧羰基 ) 乙胺、N,N - 雙 ( 2 - 乙醯氧乙基 ) 2 - ( 2 - 氧代丙氧羰基 ) 乙胺、N,N - 雙 ( 2 - 羥乙基 ) 2 - ( 四氫糠氧基羰基 ) 乙胺、N,N - 雙 ( 2 - 乙醯氧乙基 ) 2 - ( 四氫糠氧基羰基 ) 乙胺、N,N - 雙

(2-羥乙基) 2-[2-(氧代四氫呋喃-3-基) 氧羰基] 乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧乙基) 2-[(2-氧代四氫呋喃-3-基) 氧羰基] 乙胺、N,N-雙(2-羥乙基) 2-(4-羥基丁氧羰基) 乙胺、N,N-雙(2-甲醯氧乙基) 2-(4-甲醯氧基丁氧羰基) 乙胺、N,N-雙(2-甲醯氧乙基) 2-(2-甲醯氧乙氧基羰基) 乙胺、N,N-雙(2-甲氧乙基) 2-(甲氧羰基) 乙胺、N-(2-羥乙基) 雙[2-(甲氧羰基) 乙基] 胺、N-(2-乙醯氧乙基) 雙[2-(甲氧羰基) 乙基] 胺、N-(2-羥乙基) 雙[2-(乙氧羰基) 乙基] 胺、N-(2-乙醯氧乙基) 雙[2-(乙氧羰基) 乙基] 胺、N-(3-羥基-1-丙基) 雙[2-(甲氧羰基) 乙基] 胺、N-(3-乙醯氧基-1-丙基) 雙[2-(甲氧羰基) 乙基] 胺、N-(2-甲氧乙基) 雙[2-(甲氧羰基) 乙基] 胺、N-丁基雙[2-(甲氧羰基) 乙基] 胺、N-丁基雙[2-(2-甲氧乙氧羰基) 乙基] 胺、N-甲基雙(2-乙醯氧乙基) 胺、N-乙基雙(2-乙醯氧乙基) 胺、N-甲基雙(2-三甲基乙醯氧乙基) 胺、N-乙基雙[2-(甲氧基羰氧基) 乙基] 胺、N-乙基雙[2-(tert-丁氧羰氧基) 乙基] 胺、三(甲氧羰甲基) 胺、三(乙氧羰甲基) 胺、N-丁基雙(甲氧羰甲基) 胺、N-己基雙(甲氧羰甲基) 胺、 $\beta$ -(二乙胺基)- $\delta$ -戊內醯胺。

例如具有下述通式(B1)-2所示環狀結構之含氮有機化合物。

【化 8 7】



(B1)-2

(上述式中，X 係如上所述，R<sup>307</sup> 係碳數 2 至 20 之直鏈狀或分支狀之伸烷基，可含有 1 個或多數個羰基、醚基、酯基或硫醚)。

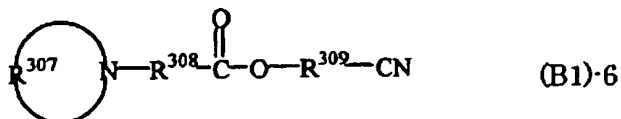
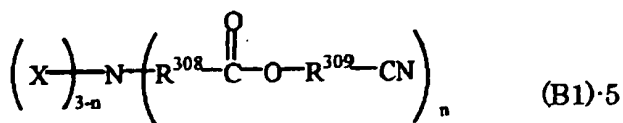
上述式 (B1) - 2 之具體例有 1 - [2 - (甲氧甲氧基) 乙基] 吡咯烷、1 - [2 - (甲氧甲氧基) 乙基] 六氫吡啶、4 - [2 - (甲氧甲氧基) 乙基] 嗎啉、1 - [2 - [2 - (甲氧乙氧基) 甲氧基] 乙基] 吡咯烷、1 - [2 - [2 - (甲氧乙氧基) 甲氧基] 乙基] 六氫吡啶、4 - [2 - [2 - (甲氧乙氧基) 甲氧基] 乙基] 嗎啉、乙酸 2 - (1 - 吡咯基) 乙酯、乙酸 2 - 六氫吡啶基乙酯、乙酸 2 - 嗎啉基乙酯、甲酸 2 - (1 - 吡咯基) 乙酯、丙酸 2 - 六氫吡啶基乙酯、乙醯氧乙酸 2 - 嗎啉基乙酯、甲氧基乙酸 2 - (1 - 吡咯基) 乙酯、4 - [2 - (甲氧羰氧基) 乙基] 嗎啉、1 - [2 - (tert - 丁氧羰氧基) 乙基] 六氫吡啶、4 - [2 - (2 - 甲氧乙氧羰氧基) 乙基] 嗎啉、3 - (1 - 吡咯基) 丙酸甲酯、3 - 六氫吡啶基丙酸甲酯、3 - 嗎啉基丙酸甲酯、3 - (硫基嗎啉基) 丙酸甲酯、2 - 甲基 - 3 - (1 - 吡咯基) 丙酸甲酯、3 - 嗎啉基丙酸乙酯、3 - 六氫吡啶基丙酸甲氧羰基甲酯、3 - (1 - 吡咯基) 丙酸 2 - 羥乙酯、3 - 嗎啉基丙酸 2 - 乙醯氧乙酯、3 - (1 - 吡咯基) 丙酸 2 - 氧代四氫呋喃 - 3 - 酯、3 - 嗎啉基丙酸四氫糠酯、3 - 六氫吡啶基丙酸縮水甘油酯、3 - 嗎

啉基丙酸 2-甲氧基乙酯、3-(1-吡咯基)丙酸 2-(2-甲氧乙氧基)乙酯、3-嗎啉基丙酸丁酯、3-六氫吡啶基丙酸環己酯、 $\alpha$ -(1-吡咯基)甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -六氫吡啶基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -嗎啉基- $\delta$ -戊內酯、1-吡咯基乙酸甲酯、六氫吡啶基乙酸甲酯、嗎啉基乙酸甲酯、硫基嗎啉基乙酸甲酯、1-吡咯基乙酸乙酯、嗎啉基乙酸 2-甲氧基乙酯、2-甲氧基乙酸 2-嗎啉基乙酯、2-(2-甲氧乙氧基)乙酸 2-嗎啉基乙酯、2-[2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基]乙酸 2-嗎啉基乙酯、己酸 2-嗎啉基乙酯、辛酸 2-嗎啉基乙酯、癸酸 2-嗎啉基乙酯、月桂酸 2-嗎啉基乙酯、十四酸 2-嗎啉基乙酯、十六酸 2-嗎啉基乙酯、十八酸 2-嗎啉基乙酯。

例如含有下述通式 (B1) - 3 至 (B1) - 6 所示氨基之含氮有機化合物。



【化 8 8】



(上式中 X、R<sup>307</sup>、n 係與上述內容相同，R<sup>308</sup>、R<sup>309</sup> 係為相同或不同之碳數 1 至 4 之直鏈狀或分支狀之伸烷基)

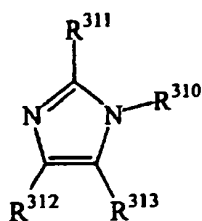
上述通式 (B1) - 3 至 (B1) - 6 所示含有氰基之含氮有機化合物的具體例如 3 - (二乙胺基) 丙腈、N,N - 雙 (2 - 羥乙基) - 3 - 胺基丙腈、N,N - 雙 (2 - 乙醯氧乙基) - 3 - 胺基丙腈、N,N - 雙 (2 - 甲醯氧乙基) - 3 - 胺基丙腈、N,N - 雙 (2 - 甲氧乙基) - 3 - 胺基丙腈、N,N - 雙 [2 - (甲氧甲氧基) 乙基] - 3 - 胺基丙腈、N - (2 - 氰乙基) - N - (2 - 甲氧乙基) - 3 - 胺基丙酸甲酯、N - (2 - 氰乙基) - N - (2 - 羥乙基) - 3 - 胺基丙酸甲酯、N - (2 - 乙醯氧乙基) - N - (2 - 氰乙基) - 3 -

胺基丙酸甲酯、N-(2-氰乙基)-N-乙基-3-胺基  
 丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-羥乙基)-3-胺基  
 丙腈、N-(2-乙醯氧乙基)-N-(2-氰乙基)-3-  
 胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-甲醯氧乙基)  
 -3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-(2-甲氧乙基)  
 )-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-[2-(甲氧  
 甲氧基)乙基]-3-胺基丙腈、N-(2-氰乙基)-N-  
 (3-羥基-1-丙基)-3-胺基丙腈、N-(3-乙醯基  
 -1-丙基)-N-(2-氰乙基)-3-胺基丙腈、N-(  
 2-氰乙基)-N-(3-甲醯氧基-1-丙基)-3-胺基  
 丙腈、N-(2-氰乙基)-N-四氫糠基-3-胺基丙腈  
 、N,N-雙(2-氰乙基)-3-胺基丙腈、二乙胺基乙腈  
 、N,N-雙(2-羥乙基)胺基乙腈、N,N-雙(2-乙醯  
 氧乙基)胺基乙腈、N,N-雙(2-甲醯氧乙基)胺基乙  
 腈、N,N-雙(2-甲氧乙基)胺基乙腈、N,N-雙[2-(  
 甲氧甲氧基)乙基]胺基乙腈、N-氰甲基-N-(2-甲  
 氧乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-氰甲基-N-(2-羥  
 乙基)-3-胺基丙酸甲酯、N-(2-乙醯氧乙基)-N  
 -氰甲基-3-胺基丙酸甲酯、N-氰甲基-N-(2-羥  
 乙基)胺基乙腈、N-(2-乙醯氧乙基)-N-(氰甲基  
 )胺基乙腈、N-氰甲基-N-(2-甲醯氧乙基)胺基乙  
 腈、N-氰甲基-N-(2-甲氧乙基)胺基乙腈、N-氰  
 甲基-N-[2-(甲氧甲氧基)乙基]胺基乙腈、N-(  
 氰甲基)-N-(3-羥基-1-丙基)胺基乙腈、N-(3-

乙醯氧基 - 1 - 丙基) - N - ( 氰甲基 ) 胺基乙腈、N - 氰甲基 - N - ( 3 - 甲醯氧基 - 1 - 丙基 ) 胺基乙腈、N,N - 雙 ( 氰甲基 ) 胺基乙腈、1 - 吡咯烷基丙腈、1 - 六氫吡啶基丙腈、4 - 嗎啉基丙腈、1 - 吡咯烷乙腈、1 - 六氫吡啶乙腈、4 - 嗎啉乙腈、3 - 二乙胺基丙酸氰甲酯、N,N - 雙 ( 2 - 羥乙基 ) - 3 - 胺基丙酸氰甲酯、N,N - 雙 ( 2 - 乙醯氧乙基 ) - 3 - 胺基丙酸氰甲酯、N,N - 雙 ( 2 - 甲醯氧乙基 ) - 3 - 胺基丙酸氰甲酯、N,N - 雙 ( 2 - 甲氧乙基 ) - 3 - 胺基丙酸氰甲酯、N,N - 雙 [ 2 - ( 甲氧甲氧基 ) 乙基 ] - 3 - 胺基丙酸氰甲酯、3 - 二乙胺基丙酸 ( 2 - 氰乙基 ) 酯、N,N - 雙 ( 2 - 羥乙基 ) - 3 - 胺基丙酸 ( 2 - 氰乙基 ) 酯、N,N - 雙 ( 2 - 乙醯氧乙基 ) - 3 - 胺基丙酸 ( 2 - 氰乙基 ) 酯、N,N - 雙 ( 2 - 甲醯氧乙基 ) - 3 - 胺基丙酸 ( 2 - 氰乙基 ) 酯、N,N - 雙 ( 2 - 甲氧乙基 ) - 3 - 胺基丙酸 ( 2 - 氰乙基 ) 酯、N,N - 雙 [ 2 - ( 甲氧甲氧基 ) 乙基 ] - 3 - 胺基丙酸 ( 2 - 氰乙基 ) 酯、1 - 吡咯烷丙酸氰甲酯、1 - 六氫吡啶丙酸氰甲酯、4 - 嗎啉丙酸氰甲酯、1 - 吡咯烷丙酸 ( 2 - 氰乙基 ) 酯、1 - 六氫吡啶丙酸 ( 2 - 氰乙基 ) 酯、4 - 嗎啉丙酸 ( 2 - 氰乙基 ) 酯。

又，例如具有下述通式 ( B1 ) - 7 所示咪唑骨架及極性官能基之含氮有機化合物。

【化89】

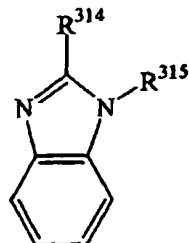


(B1)-7

(上述式中， $R^{310}$  為具有碳數 2 至 20 之直鏈、支鏈或環狀之極性官能基的烷基，極性官能基係含有 1 個或多數個羥基、羰基、酯基、醚基、硫基、碳酸酯基、氰基、縮醛基。 $R^{311}$ 、 $R^{312}$  及  $R^{313}$  為氫原子、碳數 1 至 10 之直鏈、支鏈或環狀的烷基、芳基或芳烷基)。

又，例如具有下述通式 (B1) - 8 所示苯咪唑骨架及極性官能基之含氮有機化合物。

【化90】

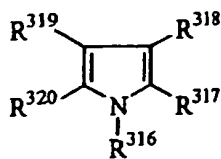


(B1)-8

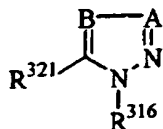
(上述式中， $R^{314}$  為氫原子、碳數 1 至 10 之直鏈、支鏈或環狀的烷基、芳基或芳烷基。 $R^{315}$  為具有碳數 1 至 20 之直鏈、支鏈或環狀之極性官能基之烷基，含有一個以上作為極性官能基之酯基、縮醛基、氰基，另外也可含有至少一個以上之羥基、羰基、醚基、硫基、碳酸酯基)。

又，例如具有下述通式 (B1) - 9 及 (B1) - 10 所示之極性官能基之含氮環化合物。

【化 9 1】



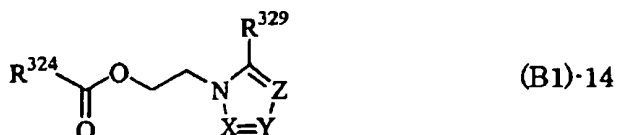
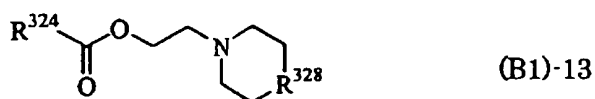
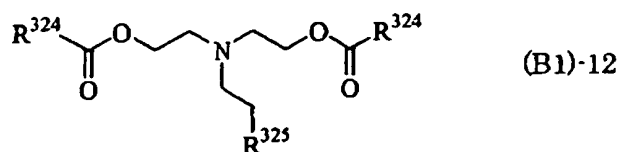
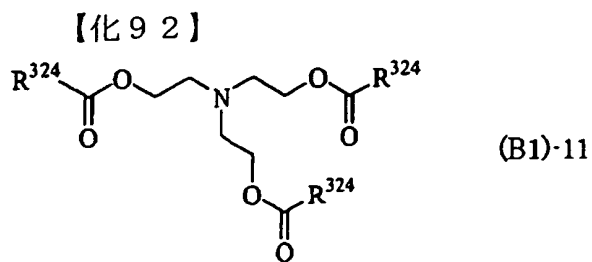
(B1)-9



(B1)-10

(上述式中，A 為氮原子或  $\equiv\text{C}-\text{R}^{322}$ ；B 為氮原子或  $\equiv\text{C}-\text{R}^{323}$ ； $\text{R}^{316}$  為具有碳數 2~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之極性官能基的烷基，極性官能基為含有一個以上之羥基、羰基、酯基、醚基、硫基、碳酸酯基、氰基或縮醛基， $\text{R}^{317}$ 、 $\text{R}^{318}$ 、 $\text{R}^{319}$ 、 $\text{R}^{320}$  係氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或芳基，或  $\text{R}^{317}$  與  $\text{R}^{318}$ 、 $\text{R}^{319}$  與  $\text{R}^{320}$  分別鍵結可形成苯環、萘環或吡啶環。 $\text{R}^{321}$  為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或芳基。 $\text{R}^{322}$ 、 $\text{R}^{323}$  為氫原子、碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或芳基。 $\text{R}^{321}$  與  $\text{R}^{323}$  鍵結可形成苯環或萘環)。

又，例如具有下述通式 (B1) - 11、12、13 及 14 所示芳香族羧酸酯結構之含氮有機化合物。

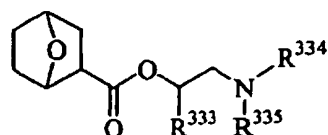


(式中  $R^{324}$  為碳數 6 至 20 之芳基或碳數 4~20 之雜芳基，氫原子之一部分或全部可被鹵原子、碳數 1~20 之直鏈、分支狀或環狀之烷基、碳數 6 至 20 之芳基、碳數 7 至 20 之芳烷基、碳數 1~10 之烷氧基、碳數 1~10 之醯氧基、或碳數 1~10 之烷硫基取代。 $R^{325}$  為  $CO_2R^{326}$ 、 $OR^{327}$  或氰基。 $R^{326}$  一部分之伸甲基可被氧原子取代之碳數 1~10 之烷基。 $R^{327}$  為一部分之伸甲基可被氧原子取代之碳數 1~10 之烷基或醯基。 $R^{328}$  為單鍵、伸甲基、伸乙基、硫原子或  $-O(CH_2CH_2O)_n-$  基。 $n=0, 1, 2, 3$  或  $4$ 。 $R^{329}$

為氫原子、甲基、乙基或苯基。X 為氮原子或  $CR^{330}$ 。Y 為氮原子或  $CR^{331}$ 。Z 為氮原子或  $CR^{332}$ 。 $R^{330}$ 、 $R^{331}$ 、 $R^{332}$  係各自獨立為氫原子、甲基或苯基，或  $R^{330}$  與  $R^{331}$  或  $R^{331}$  與  $R^{332}$  鍵結可形成碳數 6~20 之芳香環或碳數 2~20 之雜芳香環)。

又，例如具有下述通式 (B1) - 15 所示 7-氧雜降冰片烷-2-羧酸酯結構之含氮有機化合物。

【化93】



(B1)-15

(上述式中， $R^{333}$  為氫或碳數 1~10 之直鏈、分支狀或環狀之烷基。 $R^{334}$  與  $R^{335}$  係各自獨立之可含有一個或多數個醚基、羰基、酯基、醇、硫醚、腈、胺、亞胺、醯胺等之極性官能基之碳數 1~20 之烷基、碳數 6~20 之芳基、碳數 7~20 之芳烷基，氫原子之一部份可被鹵原子所取代。 $R^{334}$  與  $R^{335}$  相互鍵結可形成碳數 2~20 之雜環或雜芳香環)。

含氮有機化合物之添加量係對於全基礎聚合物 100 質量份時，添加 0.001~4 質量份，特佳為 0.01~2 質量份。添加量為 0.001 質量份以上時，可得到充分之添加效果，為 4 質量份以下時，則感度會有降低之疑慮。

本發明之光阻材料中，除上述成份外，可添加任意成份之 (F) 提高塗佈性所常用之界面活性劑。任意成份之添加量係不影響本發明效果之範圍內的一般添加量。

界面活性劑以非離子性界面活性劑為佳，例如全氟烷基聚環氧乙烷乙醇、氟化烷酯、全氟烷基胺氧化物、全氟烷基 EO 加成物、含氟有機矽氧烷系化合物等。例如有 Florade「FC-430」、「FC-431」（皆住友 3M（股）製）、Surfuron「S-141」、「S-145」、「KH-10」、「KH-20」、「KH-30」、「KH-40」（皆旭硝子（股）製）、Unidye「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（皆大金工業（股）製）、Megafac「F-8151」（大日本油墨工業（股）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（皆信越化學工業（股）製）等。較佳為 Florade「FC-430」（住友 3M（股）製）、「KH-20」、「KH-30」（皆旭硝子（股）製）、「X-70-093」（信越化學工業（股）製）。

本發明之光阻材料，必要時，可在添加任意成份之（G）溶解控制劑、羧酸化合物、炔醇衍生物等其他成份。又，任意成份之添加量係不影響本發明效果之範圍內的一般添加量。

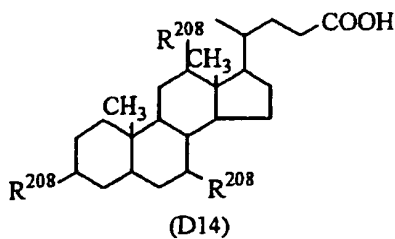
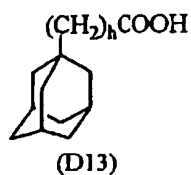
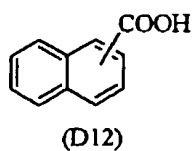
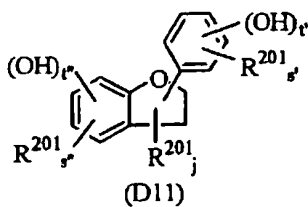
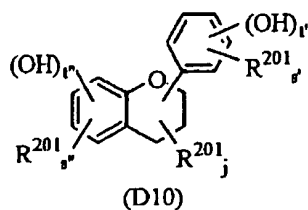
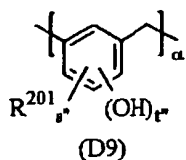
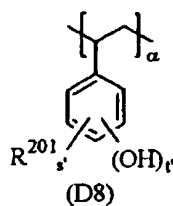
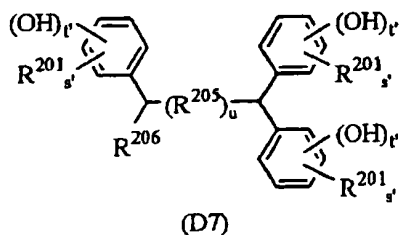
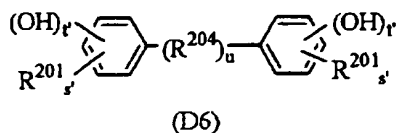
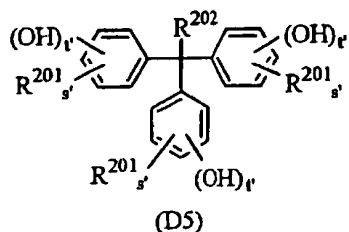
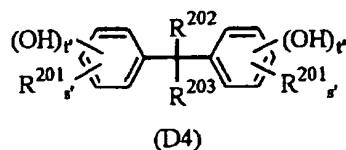
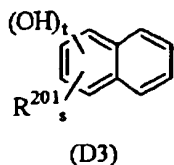
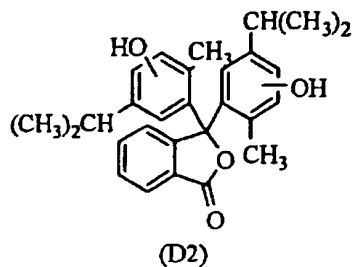
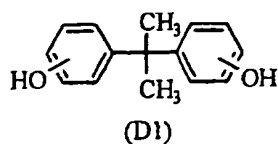
可添加於本發明之光阻材料之溶解控制劑，例如可添加重量平均分子量為 100~1,000，較佳為 150~800，且分子內具有 2 個以上酚性羥之化合物，且該酚性羥基之氫原子被酸不穩定基以全體平均之 0~100 莫耳%之比例取代所得之化合物，或分子內具有羧基之化合物，且該羧基之氫原子被酸不穩定基以全體平均之 50~100 莫耳%之比例取代所得之化合物。



又，酚性羥基中氫原子被酸不穩定基取代之取代率，以平均而言為酚性羥基全體之 0 莫耳%以上，較佳為 30 莫耳%以上，其上限為 100 莫耳%，更佳為 80 莫耳%。羧基中氫原子被酸不穩定基取代之取代率，以平均而言為羧基全體之 50 莫耳%以上，較佳為 70 莫耳%以上，其上限為 100 莫耳%。

此情形中，該具有 2 個以上酚性羥基之化合物或具有羧基之化合物，例如下述式 (D1) ~ (D14) 所示者為佳。

## 【化 9 4】



上述式中， $R^{201}$  與  $R^{202}$  分別為氫原子，或碳數 1 ~ 8

之直鏈狀或分支狀之烷基或烯基，例如，氫原子、甲基、乙基、丁基、丙基、乙炔基、環己基等。

$R^{203}$ ，為氫原子，或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀之烷基或烯基，或  $-(R^{207})_hCOOH$ （式中， $R^{207}$  為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之伸烷基。h 為 0 或 1），例如，與  $R^{201}$ 、 $R^{202}$  為相同之內容，或  $-COOH$ 、 $-CH_2COOH$ 。

$R^{204}$  為  $-(CH_2)_i-$ （ $i=2\sim 10$ ）、碳數 6~10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫黃原子，例如，伸乙基、伸苯基、羰基、磺醯基、氧原子、硫原子等。

$R^{205}$  為碳數 1~10 之伸烷基、碳數 6~10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫原子，例如，伸甲基，或與  $R^{204}$  為相同之內容。

$R^{206}$  為氫原子、碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀之烷基、烯基，或分別被羥基所取代之苯基或萘基，例如，氫原子、甲基、乙基、丁基、丙基、乙炔基、環己基、分別被羥基所取代之苯基、萘基等。

$R^{208}$  為氫原子或羥基。j 為 0~5 之整數。u、h 為 0 或 1。s、t、s'、t'、s''、t'' 分別滿足  $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$ ，且為各酚骨架中至少具有 1 個羥基之數。 $\alpha$  為式 (D8)、(D9) 之化合物的重量平均分子量為 100~1,000 之數。

溶解控制劑之酸不穩定基，可使用各種樣式，具體而言，例如前述通式 (L1)~(L4) 所示之基、碳數 4~20 之三級烷基、各烷基之碳數分別為 1~6 之三烷基矽烷基

、碳數 4~20 之氧代烷基等。又，各別之基之具體例，例如與先前之說明為相同之內容。

上述溶解控制劑之添加量，相對於光阻材料中之基礎樹脂 100 質量份為 0~50 質量份，較佳為 0~40 質量份，更佳為 0~30 質量份，其可單獨或將 2 種以上混合使用。添加量為 50 質量份以下時，將可減低圖型之膜產生削減，使解像度降低之疑慮。

又，上述溶解控制劑，相對於具有酚性羥基或羧基之化合物，可使用有機化學性處方，以導入酸不穩定基之方式予以合成。

可添加於本發明之光阻材料之羧酸化合物，例如可使用由下述 [I 群] 及 [II 群] 所選出之 1 種或 2 種以上之化合物，但並非受上述例示所限定。添加本成份時，可提高光阻之 PED ( Post Exposure Delay ) 安定性，而改善氮化膜基板上之邊緣凹凸現象。

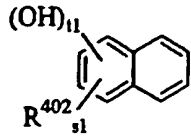
#### [I 群]

下述通式 ( A1 ) ~ ( A10 ) 所示之化合物的酚性羥基中，氫原子之一部份或全部被  $-R^{401}-COOH$  (  $R^{401}$  為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之伸烷基 ) 所取代，且分子中之酚性羥基 ( C ) 與  $\equiv C-COOH$  所示之基 ( D ) 之莫耳比為  $C / ( C + D ) = 0.1 \sim 1.0$  之化合物。

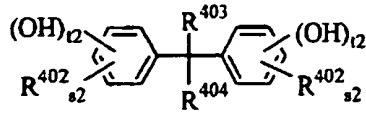
#### [II 群]

下述通式 ( A11 ) ~ ( A15 ) 所示之化合物。

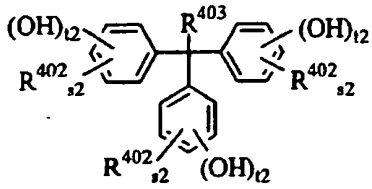
【化95】



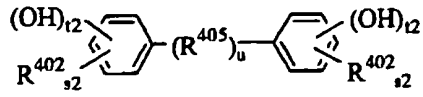
(A1)



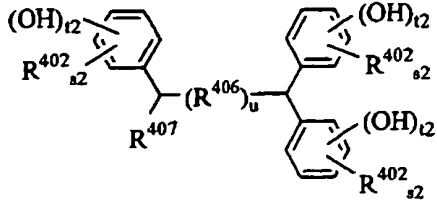
(A2)



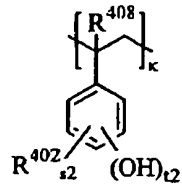
(A3)



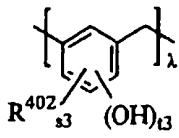
(A4)



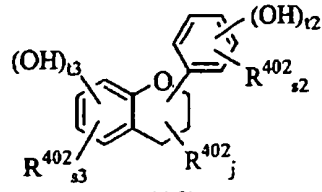
(A5)



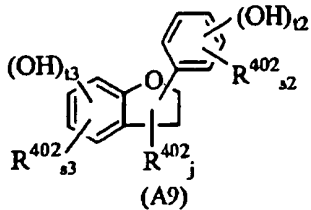
(A6)



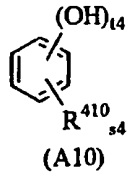
(A7)



(A8)

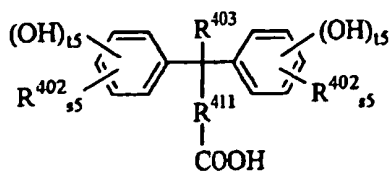


(A9)

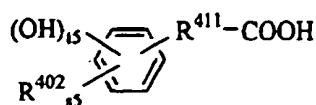


(A10)

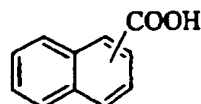
## 【化 9 6】



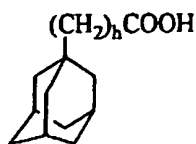
(A11)



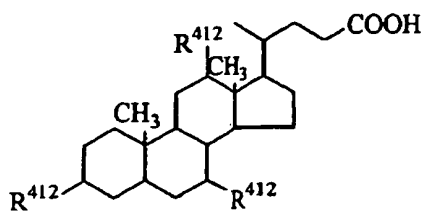
(A12)



(A13)



(A14)



(A15)

上述式中， $R^{402}$ 、 $R^{403}$  分別為氫原子或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀之烷基或烯基。 $R^{404}$  為氫原子或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀之烷基或烯基，或  $-(R^{409})_h-COOR'$  基（ $R'$  為氫原子或  $-R^{409}-COOH$ ）。

$R^{405}$  為  $-(CH_2)_i-$ （ $i=2\sim 10$ ）、碳數 6~10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫原子。

$R^{406}$  為碳數 1~10 之伸烷基、碳數 6~10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫原子。

$R^{407}$  為氫原子或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀之烷基、烯基、分別被羥基所取代之苯基或萘基。

$R^{408}$  為氫原子或甲基。

$R^{409}$  為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀之伸烷基。

$R^{410}$  為氫原子或碳數 1~8 之直鏈狀或分支狀之烷基或烯基或  $-R^{411}-COOH$  基（式中， $R^{411}$  為碳數 1~10 之

直鏈狀或分支狀之伸烷基)。

$R^{412}$  為氫原子或羥基。

$j$  為  $0 \sim 3$  之數， $s_1$ 、 $t_1$ 、 $s_2$ 、 $t_2$ 、 $s_3$ 、 $t_3$ 、 $s_4$ 、 $t_4$ ，分別滿足  $s_1 + t_1 = 8$ 、 $s_2 + t_2 = 5$ 、 $s_3 + t_3 = 4$ 、 $s_4 + t_4 = 6$ ，且各苯基骨架中至少具有 1 個羥基之數。

$s_5$ 、 $t_5$  為滿足  $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ 、 $s_5 + t_5 = 5$  之數。

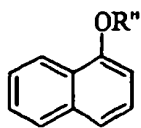
$u$  為滿足  $1 \leq u \leq 4$  之數， $h$  為滿足  $1 \leq h \leq 4$  之數。

$\kappa$  為式 (A6) 之化合物為重量平均分子量  $1,000 \sim 5,000$  之數。

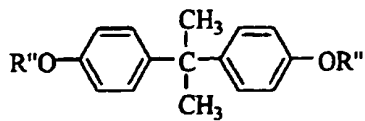
$\lambda$  為式 (A7) 之化合物為重量平均分子量  $1,000 \sim 10,000$  之數。

本成份，具體而言例如下述通式 (A1-1) ~ (A1-14) 及 (A11-1) ~ (A11-10) 所示之化合物，但並非受上述例示所限定。

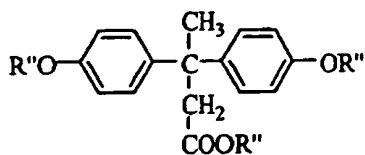
【化97】



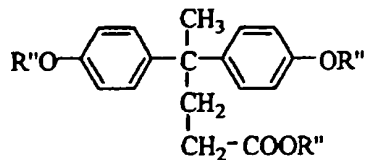
(AI-1)



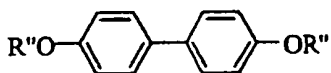
(AI-2)



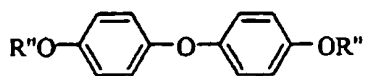
(AI-3)



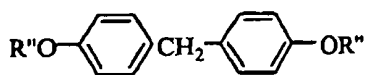
(AI-4)



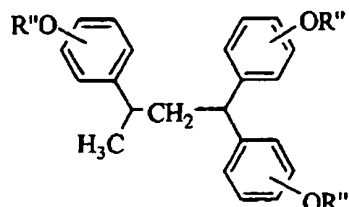
(AI-5)



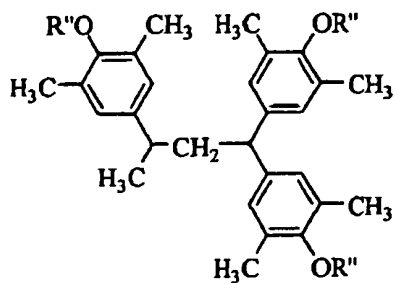
(AI-6)



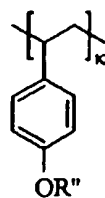
(AI-7)



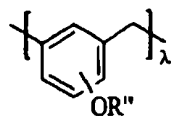
(AI-8)



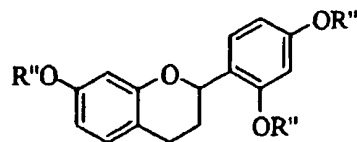
(AI-9)



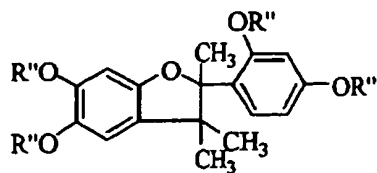
(AI-10)



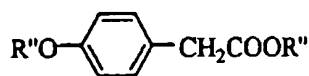
(AI-11)



(AI-12)



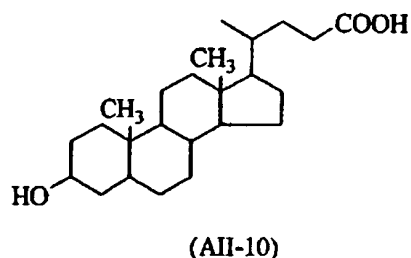
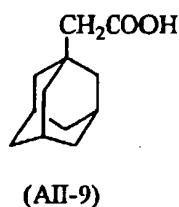
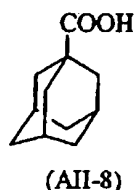
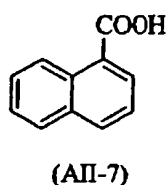
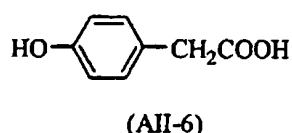
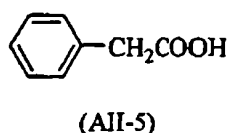
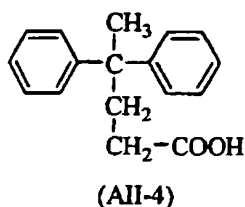
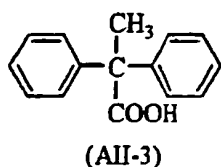
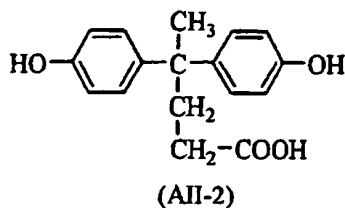
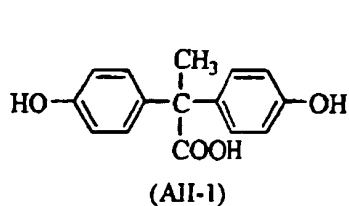
(AI-13)



(AI-14)



## 【化98】

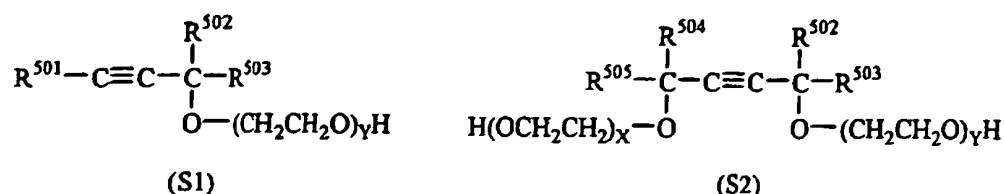


(式中，R''為氫原子或  $\text{CH}_2\text{COOH}$  基，各化合物中，R''之 10~100 莫耳%為  $\text{CH}_2\text{COOH}$  基。κ 與 λ 具有與上述相同之意義)

又，上述分子內具有  $\equiv\text{C}-\text{COOH}$  所示之基的化合物之添加量，相對於基礎樹脂 100 質量份為 0~5 質量份，較佳為 0.1~5 質量份，更佳為 0.1~3 質量份，最佳為 0.1~2 質量份。為 5 質量份以下時，可降低光阻材料解像度降低之疑慮。

可添加於本發明之光阻材料之炔醇衍生物，較佳使用為例如下述通式（S1）、（S2）所示之內容。

【化99】



（上述式中， $\text{R}^{501}$ 、 $\text{R}^{502}$ 、 $\text{R}^{503}$ 、 $\text{R}^{504}$ 、 $\text{R}^{505}$ 分別為氫原子，或碳數1~8之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，X、Y為0或正數，且滿足下述數值。 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X + Y \leq 40$ ）

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

上述炔醇衍生物之添加量，於光阻材料100質量%中為0~2質量份，較佳為0.01~2質量%，更佳為0.02~1質量%。為0.01質量%以上時，於塗佈性及保存安定性可得到充分之改善效果，於2質量%以下時，可減少光阻材料解析性降低之疑慮。

本發明光阻材料形成圖型之方法，為使用至少包含將上述本發明之正型光阻材料塗佈於基板上之步驟，與加熱處理後，以高能量線曝光之步驟，與使用顯影液進行顯影之步驟為特徵之圖型之形成方法。

當然，可於曝光後加熱處理後再進行顯影亦可，或可進行蝕刻步驟、光阻去除步驟、洗淨步驟等其他各種步驟亦可。

該些圖型之形成，可使用公知之微影蝕刻術技術進行。

例如，於矽晶圓等等之基板上使用旋轉塗佈等方法，將本發明之光阻材料塗佈至膜厚度達  $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$  之方式，再將其於熱壓板上進行  $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 10$  分鐘，較佳為  $80 \sim 140^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 5$  分鐘之預燒焙。

其次，將可形成目的圖型之光罩覆蓋於上述光阻膜上，使用遠紫外線、準分子雷射、X 線等高能量線或電子線以曝光量  $1 \sim 200 \text{mJ}/\text{cm}^2$ ，較佳為  $10 \sim 100 \text{mJ}/\text{cm}^2$  之方式進行照射。曝光除可依通常之曝光法以外，依各種情形之不同，亦可使用於透鏡與光阻之間浸漬水等之浸液（Immersion）法。

其次，於熱壓板上進行  $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 5$  分鐘，較佳為  $80 \sim 140^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 3$  分鐘之後燒焙處理（PEB）。

隨後，再使用  $0.1 \sim 5$  質量%，較佳為  $2 \sim 3$  質量%之氫氧化四甲基銨鹽（TMAH）等鹼水溶液之顯影液，以浸漬（dip）法、攪拌（puddle）法、噴灑（spray）法等一般方法處理  $0.1 \sim 3$  分鐘，較佳為  $0.5 \sim 2$  分鐘以進行顯影，而於基板上形成目的之圖型。

又，本發明之光阻材料，最適合形成特別是高能量線中之  $250 \sim 190 \text{nm}$  遠紫外線或準分子雷射、X 線及電子線

所進行之微細圖型之形成。

【實施方式】

〔實施例〕

以下，將以實施例及比較例對本發明作具體知說明，但本發明並不受下述實施例所限制。

（光阻材料之製作）

依下述表 1 所示之組成，將樹脂成份、光酸產生劑、鎔鹽、鹼性化合物、及溶劑混合、溶解後再使用鐵氟隆（登錄商標）製過濾器（孔徑  $0.2 \mu\text{m}$ ）過濾，以作為本發明之光阻材料。又，溶劑全部使用含有界面活性劑之 KH-20（旭硝子（股）製）0.01 質量%者。

【表 1】

光阻材料	樹脂成份	光酸產生劑	鎔鹽	鹼性化合物	溶劑 1	溶劑 2
R-01	P-01 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-02	P-02 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-03	P-03 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-04	P-04 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-05	P-05 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-06	P-06 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-07	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-08	P-08 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-09	P-09 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-10	P-10 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-11	P-11 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-12	P-12 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-13	P-13 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-14	P-14 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-15	P-15 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-16	P-16 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-17	P-17 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-18	P-18 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-19	P-19 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-20	P-20 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-21	P-21 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-22	P-22 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-23	P-23 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-24	P-24 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-25	P-25 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-26	P-26 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-27	P-07 (80)	PAG-1 (4.4)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-28	P-07 (80)	PAG-2 (4.1)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-29	P-07 (80)	PAG-3 (4.2)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-30	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-31	P-07 (80)	PAG-5 (4.7)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-32	P-07 (80)	PAG-6 (5.0)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-33	P-07 (80)	PAG-7 (4.6)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-34	P-07 (80)	PAG-8 (4.9)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-35	P-07 (80)	PAG-9 (4.4)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-36	P-07 (80)	PAG-10 (4.6)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-37	P-07 (80)	PAG-11 (4.6)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-38	P-07 (80)	PAG-12 (5.0)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-39	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-2 (1.1)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-40	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-3 (0.56)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-41	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-4 (0.52)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-42	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-43	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-6 (0.92)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-44	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-7 (0.56)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-45	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-8 (0.76)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-46	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-9 (0.88)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-47	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-10 (0.68)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-48	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-11 (0.52)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-49	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-12 (0.60)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-50	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S-13 (0.76)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-51	P-19 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-52	P-19 (80)	PAG-4 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-53	P-19 (80)	PAG-4 (4.5)	S-12 (0.60)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-54	P-19 (80)	PAG-6 (5.0)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-55	P-19 (80)	PAG-6 (5.0)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-56	P-19 (80)	PAG-4 (4.6)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-57	P-19 (80)	PAG-4 (4.6)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-58	P-20 (80)	PAG-4 (4.5)	S-1 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-59	P-20 (80)	PAG-4 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)

表 1 中之括弧內為添加量 ( 質量份 ) 。

將下述表 2 所示之組成，依實施例相同之順序製作比較用光阻材料。

【表 2】

光阻材料	樹脂成份	光酸產生劑	鎔鹽	鹼性化合物	溶劑 1	溶劑 2
R-60	P-28 (80)	PAG-1 (4.4)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-61	P-31 (80)	PAG-1 (4.4)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-62	P-28 (80)	PAG-2 (4.1)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-63	P-31 (80)	PAG-2 (4.1)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-64	P-28 (80)	PAG-3 (4.1)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-65	P-31 (80)	PAG-3 (4.1)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-66	P-27 (80)	PAG-4 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-67	P-28 (80)	PAG-4 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-68	P-29 (80)	PAG-4 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-69	P-30 (80)	PAG-4 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-70	P-31 (80)	PAG-4 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-71	P-27 (80)	PAG-9 (4.6)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-72	P-28 (80)	PAG-9 (4.6)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-73	P-29 (80)	PAG-9 (4.6)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-74	P-30 (80)	PAG-9 (4.6)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-75	P-31 (80)	PAG-9 (4.6)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-76	P-03 (80)	PAG'-13 (4.4)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-77	P-07 (80)	PAG'-13 (4.4)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-78	P-03 (80)	PAG'-14 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-79	P-07 (80)	PAG'-14 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-80	P-20 (80)	PAG'-14 (4.5)	S-5 (0.80)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-81	P-07 (80)	PAG-1 (4.4)	S'-14 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-82	P-07 (80)	PAG-1 (4.4)	- (0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-83	P-07 (80)	PAG-2 (5.0)	S'-14 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-84	P-07 (80)	PAG-2 (5.0)	- (0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-85	P-07 (80)	PAG-3 (4.2)	S'-14 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-86	P-07 (80)	PAG-4 (4.5)	S'-14 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-87	P-07 (80)	PAG-6 (5.0)	S'-15 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-88	P-07 (80)	PAG-6 (5.0)	- (0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-89	P-07 (80)	PAG-9 (4.6)	S'-15 (1.0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)
R-90	P-07 (80)	PAG-9 (4.6)	- (0)	Base-1 (0.47)	PGMEA (560)	CyHO (240)

表 2 中之括弧內為添加量（質量份）。

表 1、2 中，括弧內之數值為質量份。簡稱所示之光酸產生劑、鹼性化合物及溶劑，分別表示下述內容。

Base-1：三（2-甲氧基甲氧基乙基）胺

PGMEA：乙酸 1-甲氧基異丙酯

CyHO：環己酮

表 1、2 中，簡稱所表示之樹脂成份，分別表示下述

表 3~6 所示之高分子化合物。

【表 3】

樹脂成份	單位1 (導入比)	單位2 (導入比)	單位3 (導入比)	單位4 (導入比)	質量平均分子量
P-01	A-1M (0.50)	B-2M (0.50)			7,200
P-02	A-9M (0.50)	B-2M (0.50)			6,900
P-03	A-1M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		7,500
P-04	A-2M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		6,600
P-05	A-3M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		8,000
P-06	A-4M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		7,900
P-07	A-5M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		6,100
P-08	A-6M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		6,300
P-09	A-7M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		6,400
P-10	A-8M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		6,400
P-11	A-9M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		6,800
P-12	A-1M (0.40)	B-1M (0.25)	B-3M (0.35)		7,000
P-13	A-5M (0.40)	B-1M (0.25)	B-4M (0.35)		7,200
P-14	A-5M (0.40)	B-1M (0.25)	B-5M (0.35)		7,100
P-15	A-9M (0.40)	B-1A (0.25)	B-2M (0.35)		6,300
P-16	A-9M (0.40)	B-1A (0.25)	B-4A (0.35)		8,100
P-17	A-1M (0.20)	A'-12M (0.30)	B-1M (0.25)	B-2M (0.25)	6,900
P-18	A-5M (0.30)	A-9M (0.10)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)	6,500
P-19	A-5M (0.30)	A'-11M (0.10)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)	7,800
P-20	A-9M (0.30)	A'-12M (0.20)	B-1M (0.25)	B-2M (0.25)	8,200
P-21	A-6M (0.30)	B-1M (0.25)	B-2M (0.25)	B-5M (0.20)	7,200
P-22	A-5M (0.40)	B-1M (0.20)	B-2M (0.30)	B-6M (0.10)	7,200
P-23	A-5M (0.40)	B-1M (0.20)	B-2M (0.30)	F-1M (0.10)	5,900
P-24	A-5M (0.40)	B-1M (0.20)	B-2M (0.30)	F-2M (0.10)	6,000
P-25	A-5M (0.40)	B-1M (0.20)	B-2M (0.30)	F-3M (0.10)	6,400
P-26	A-5M (0.40)	B-1M (0.20)	B-2M (0.30)	F-4M (0.10)	6,700
P-27	A'-10M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		6,900
P-28	A'-11M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		8,000
P-29	A'-12M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		8,200
P-30	A'-13M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		7,300
P-31	A'-14M (0.40)	B-1M (0.25)	B-2M (0.35)		7,400

表 3 之導入比為莫耳比。

【表 4】

A-1M(R=CH <sub>3</sub> ) A-1A(R=H)	A-2M(R=CH <sub>3</sub> ) A-2A(R=H)	A-3M(R=CH <sub>3</sub> ) A-3A(R=H)	A-4M(R=CH <sub>3</sub> ) A-4A(R=H)	A-5M(R=CH <sub>3</sub> ) A-5A(R=H)	A-6M(R=CH <sub>3</sub> ) A-6A(R=H)
A-7M(R=CH <sub>3</sub> ) A-7A(R=H)	A-8M(R=CH <sub>3</sub> ) A-8A(R=H)	A-9M(R=CH <sub>3</sub> ) A-9A(R=H)			
A-10M(R=CH <sub>3</sub> ) A-10A(R=H)	A-11M(R=CH <sub>3</sub> ) A-11A(R=H)	A-12M(R=CH <sub>3</sub> ) A-12A(R=H)	A-13M(R=CH <sub>3</sub> ) A-13A(R=H)	A-14M(R=CH <sub>3</sub> ) A-14A(R=H)	

【表 5】

B-1M (R=CH <sub>3</sub> ) B-1A (R=H)	B-2M (R=CH <sub>3</sub> ) B-2A (R=H)	B-3M (R=CH <sub>3</sub> ) B-3A (R=H)	B-4M (R=CH <sub>3</sub> ) B-4A (R=H)	B-5M (R=CH <sub>3</sub> ) B-5A (R=H)	B-6M (R=CH <sub>3</sub> ) B-6A (R=H)



【表 6】

F-1M (R=CH <sub>3</sub> )	F-2M (R=CH <sub>3</sub> )	F-3M (R=CH <sub>3</sub> )	F-4M (R=CH <sub>3</sub> )		
F-1A (R=H)	F-2A (R=H)	F-3A (R=H)	F-4A (R=H)		

表 1、2 中，簡稱所示之光酸產生劑係為下述表 7 所記載之化合物。

【表 7】

PAG-1 	PAG-2 	PAG-3 
PAG-4 	PAG-5 	PAG-6 
PAG-7 	PAG-8 	PAG-9 
PAG-10 	PAG-11 	PAG-12 
PAG-13 	PAG-14 	

表 1、2 中，簡稱所示之鎩鹽係為下述表 8 所記載之化合物。

【表 8】

S - 1	10 - 茨烷磺酸三苯基銻鹽
S - 2	2,4,6 - 三異丙基苯磺酸三苯基銻鹽
S - 3	10 - 茨烷磺酸三乙基銻鹽
S - 4	10 - 茨烷磺酸四甲基銻鹽
S - 5	10 - 茨烷磺酸四丁基銻鹽
S - 6	10 - 茨烷磺酸十八烷基三甲基銻鹽
S - 7	甲烷磺酸四丁基銻鹽
S - 8	均三甲苯磺酸四丁基銻鹽
S - 9	2,4,6 - 三異丙基苯磺酸四丁基銻鹽
S - 10	甲苯磺酸四丁基銻鹽
S - 11	乙酸四丁基銻鹽
S - 12	苯甲酸四丁基銻鹽
S - 13	七氟丁酸四丁基銻鹽
S' - 14	九氟丁烷磺酸四丁基銻鹽
S' - 15	五氟苯磺酸四丁基銻鹽

(光阻材料之評估：實施例 01~59 及比較例 01~31)

將本發明之光阻材料 (R - 01~59) 及比較用之光阻材料 (R - 60~90) 迴轉塗佈於塗佈有抗反射膜 (日產化學工業 (股) 製, ARC29A, 78nm) 之矽晶圓上, 再施以 110°C、60 秒鐘之熱處理, 以形成厚 200nm 之光阻膜。

將其使用 ArF 準分子雷射步進器 (stepper) ((股) 理光製, NA = 0.85) 進行曝光, 於進行 60 秒鐘之熱處理 (PEB) 後, 以 2.38 質量%之氫氧化四甲基銻鹽水溶液進行 60 秒中之攪拌顯影, 以形成 220nm 間距及 330nm 間距之通孔圖型。光罩為使用透過率 6%之半色調相位位移光罩。PEB 中, 為使用最適合各光阻材料之溫度。

由所製作之附有圖型之晶圓的上空使用 SEM (掃描

型電子顯微鏡)觀察，於光罩上之設計為 130nm 徑之通孔位置中，以可將晶圓上通孔徑曝光為 110nm 之曝光量作為最佳曝光量 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )，以該最佳曝光量確認表面凹凸之程度。

又，曝光之際，使焦點距離變化，測定最佳曝光量中通孔圖型形成離解像之焦點距離的範圍(焦點景深)，作為解析性之尺度(數值越大越好)。

又，光罩上之尺寸中，準備以夾具固定僅使通孔徑產生變化(124~136nm, 2nm 刻度)之圖型，測定晶圓轉印後之尺寸，並求得對測定尺寸之光罩上尺寸的依賴性，作為光罩忠實性(晶圓尺寸變化量/光罩上尺寸變化量，越小越好)。

此外，於 330nm 間距之通孔圖型中，使晶圓上通孔徑為 110nm(光罩上 130nm)之曝光量作為  $E_0$ ，發生微凹凸(side-lobe)時之最低曝光量作為  $E_s$ ，以求得  $E_s/E_0$ ，作為微凹凸(side-lobe)寬容度(越大越好)。

本發明之光阻材料的評估結果(焦點景深、光罩忠實性、微凹凸(side-lobe)寬容度、表面凹凸之程度)記載於表 9，比較用之光阻材料的評估結果(焦點景深、光罩忠實性、微凹凸(side-lobe)寬容度、表面凹凸之程度)記載於表 10。

【表 9】

實施例	光阻材料	PEB溫度	最佳曝光量	焦點景深	光罩忠實性	Es/Eo	表面凹凸之程度
01	R-01	100℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.6	1.19	些許凹凸
02	R-02	100℃	36.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.4	1.20	無凹凸
03	R-03	110℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.4	1.23	無凹凸
04	R-04	115℃	38.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.1	1.25	無凹凸
05	R-05	105℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.9	1.19	些許凹凸
06	R-06	110℃	37.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.6	1.21	些許凹凸
07	R-07	110℃	42.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.5	1.25	無凹凸
08	R-08	105℃	34.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.0	1.28	無凹凸
09	R-09	110℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.1	1.28	無凹凸
10	R-10	110℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	400nm	3.3	1.20	無凹凸
11	R-11	110℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.7	1.25	無凹凸
12	R-12	115℃	42.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.9	1.19	無凹凸
13	R-13	105℃	45.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.5	1.29	無凹凸
14	R-14	105℃	37.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.6	1.29	無凹凸
15	R-15	115℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.6	1.30	無凹凸
16	R-16	110℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	400nm	3.2	1.25	無凹凸
17	R-17	115℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.0	1.23	無凹凸
18	R-18	110℃	43.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.1	1.19	無凹凸
19	R-19	115℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.4	1.23	無凹凸
20	R-20	110℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.5	1.27	無凹凸
21	R-21	105℃	44.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.2	1.30	無凹凸
22	R-22	105℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.3	1.28	些許凹凸
23	R-23	100℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.8	1.26	無凹凸
24	R-24	100℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.0	1.25	些許凹凸
25	R-25	100℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.7	1.19	無凹凸
26	R-26	100℃	43.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.5	1.20	無凹凸
27	R-27	105℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.6	1.18	些許凹凸
28	R-28	105℃	44.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.6	1.20	些許凹凸
29	R-29	105℃	37.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.7	1.19	無凹凸
30	R-30	105℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	400nm	3.5	1.21	無凹凸
31	R-31	105℃	38.0mJ/cm <sup>2</sup>	400nm	3.8	1.25	無凹凸
32	R-32	110℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.4	1.30	無凹凸
33	R-33	110℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.9	1.34	無凹凸
34	R-34	105℃	47.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.8	1.31	無凹凸
35	R-35	105℃	36.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.4	1.30	無凹凸
36	R-36	105℃	35.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.9	1.29	無凹凸
37	R-37	105℃	43.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.6	1.22	無凹凸
38	R-38	105℃	49.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.6	1.25	無凹凸
39	R-39	105℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.2	1.30	無凹凸
40	R-40	105℃	38.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.1	1.19	無凹凸
41	R-41	105℃	37.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.8	1.32	無凹凸
42	R-42	105℃	36.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.6	1.21	無凹凸
43	R-43	105℃	36.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.4	1.23	無凹凸
44	R-44	105℃	38.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.3	1.26	無凹凸
45	R-45	105℃	45.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.8	1.30	無凹凸
46	R-46	105℃	44.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.8	1.27	無凹凸
47	R-47	105℃	44.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.1	1.22	無凹凸
48	R-48	105℃	45.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.4	1.20	無凹凸
49	R-49	105℃	48.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.3	1.20	無凹凸
50	R-50	105℃	42.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.6	1.30	無凹凸
51	R-51	105℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.5	1.31	無凹凸
52	R-52	100℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.9	1.22	無凹凸
53	R-53	105℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.9	1.23	無凹凸
54	R-54	100℃	44.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.2	1.19	無凹凸
55	R-55	100℃	38.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.1	1.20	無凹凸
56	R-56	100℃	36.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.3	1.23	無凹凸
57	R-57	110℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.3	1.32	無凹凸
58	R-58	110℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.7	1.22	無凹凸
59	R-59	110℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.4	1.20	無凹凸

【表 10】

比較例	光阻材料	PEB溫度	最佳曝光量	焦點景深	光罩忠實性	Es/Eo	表面凹凸之程度
01	R-60	130℃	34.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	4.8	1.19	無凹凸
02	R-61	100℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.6	0.98	劇烈凹凸
03	R-62	130℃	38.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	4.6	1.17	無凹凸
04	R-63	100℃	44.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.4	0.96	劇烈凹凸
05	R-64	130℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.9	1.22	無凹凸
06	R-65	100℃	36.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	4.5	1.00	劇烈凹凸
07	R-66	130℃	38.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	4.9	1.19	無凹凸
08	R-67	130℃	37.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	5.0	1.26	無凹凸
09	R-68	125℃	35.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	4.1	1.26	無凹凸
10	R-69	110℃	44.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.9	0.98	劇烈凹凸
11	R-70	100℃	40.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.5	0.96	劇烈凹凸
12	R-71	130℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.8	1.19	無凹凸
13	R-72	130℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	4.9	1.26	無凹凸
14	R-73	125℃	37.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	4.3	1.26	無凹凸
15	R-74	110℃	46.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.7	0.98	劇烈凹凸
16	R-75	100℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	350nm	3.6	0.96	劇烈凹凸
17	R-76	140℃	48.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	5.4	1.10	劇烈凹凸
18	R-77	135℃	41.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	5.5	1.04	劇烈凹凸
19	R-78	125℃	46.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	4.9	1.06	些許凹凸
20	R-79	130℃	46.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.8	1.11	些許凹凸
21	R-80	120℃	39.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.6	1.08	些許凹凸
22	R-81	105℃	25.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.4	0.92	劇烈凹凸
23	R-82	105℃	22.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.8	0.95	劇烈凹凸
24	R-83	105℃	28.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.3	0.95	劇烈凹凸
25	R-84	105℃	26.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.8	0.98	劇烈凹凸
26	R-85	105℃	22.0mJ/cm <sup>2</sup>	200nm	4.0	0.94	劇烈凹凸
27	R-86	105℃	19.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.8	0.95	劇烈凹凸
28	R-87	105℃	20.0mJ/cm <sup>2</sup>	250nm	4.4	0.93	劇烈凹凸
29	R-88	105℃	26.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.9	0.97	劇烈凹凸
30	R-89	105℃	21.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	4.6	0.95	劇烈凹凸
31	R-90	105℃	27.0mJ/cm <sup>2</sup>	300nm	3.9	0.98	劇烈凹凸

由表 9 及表 10 之結果得知，本發明之光阻材料具有高解析性，即寬廣焦點景深的同時，亦具有優良光罩忠實性，且於使用半色調相位位移光罩下亦可得到優良之表面凹凸耐性或微凹凸（side-lobe）耐性。

又，本發明並未受限於上述實施形態。上述實施形態僅為例示，只要具有與本發明之申請專利範圍所記載之技術性思想為實質相同之構成，且可達到相同作用效果者，皆包含於本發明之技術範圍。

### 五、中文發明摘要

發明之名稱：正型光阻材料及圖型之形成方法

本發明提供一種使用 ArF 準分子雷射光等高能量線作為光源之光微影蝕刻術中，可大幅改善解析性，且對於使用半色調光罩（half-tone mask）時所造成之表面凹凸或對微凹凸（side lobe）具有優良耐性之光阻材料，及使用該光阻材料之圖型之形成方法。

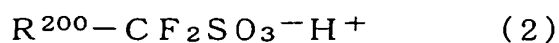
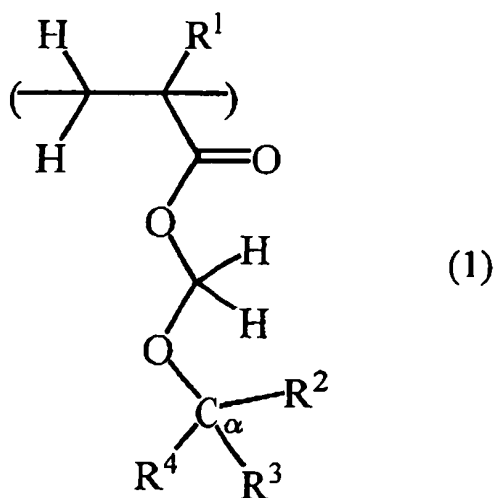
本發明之正型光阻材料，為至少含有

具有下述通式（1）所示重複單位之樹脂成份（A），與，

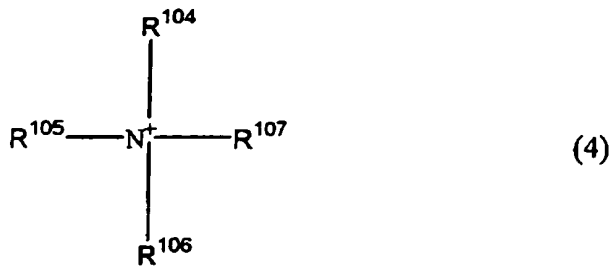
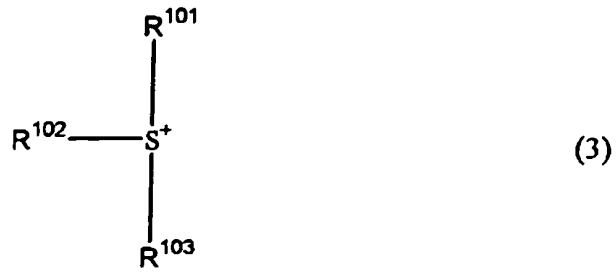
可感應高能量線之下述通式（2）所示之可發生磺酸之光酸產生劑（B），與，

陽離子為下述通式（3）所示之銻鹽，或下述通式（4）所示之銨鹽，且陰離子為下述通式（5）～（7）中任一者所示構造之鎊鹽（C）為特徵之正型光阻材料。

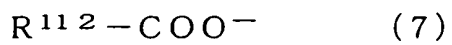
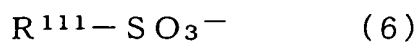
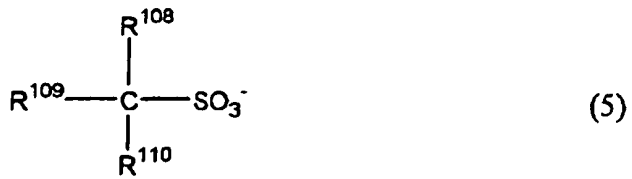
【化100】



【化101】



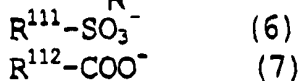
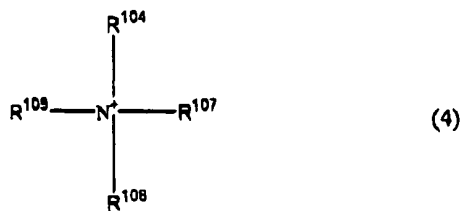
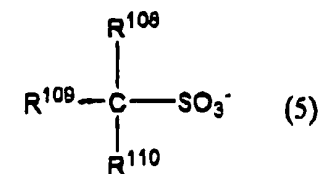
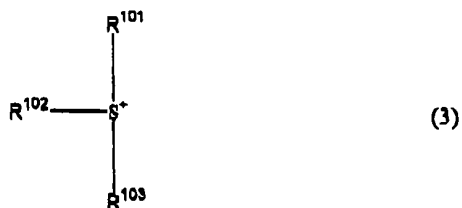
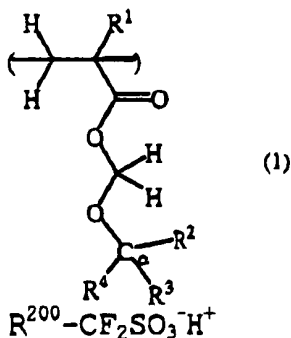
【化102】



## 六、英文發明摘要

發明之名稱：Positive resist composition and patterning process

There is disclosed a resist composition that remarkably improves the resolution of photolithography using a high energy beam such as ArF excimer laser light as a light source, and exhibits excellent resistance to surface roughness and side lobe under use of a halftone phase shift mask; and a patterning process using the resist composition. The positive resist composition at least comprises (A) a resin component comprising a repeating unit represented by the following general formula (1); (B) a photoacid generator generating sulfonic acid represented by the following general formula (2) upon exposure to a high energy beam; and (C) an onium salt where a cation is sulfonium represented by the following general formula (3), or ammonium represented by the following general formula (4); and an anion is represented by any one of the following general formulae (5) to (7).



(7)



七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

如以上之說明般，目前極期待能開發出一種兼具有高反應性與微弱光線下之反應控制能，且於使用高解析與半色調相位位移光罩下對於表面凹凸或微凹凸具有優良耐性之光阻材料。

[ 專利文獻 1 ] 特開平 9 - 73173 號公報

[ 專利文獻 2 ] 特開平 9 - 90637 號公報

[ 專利文獻 3 ] 特開平 5 - 249662 號公報

[ 專利文獻 4 ] 特開平 6 - 242605 號公報

[ 專利文獻 5 ] 特開 2003 - 5376 號公報

#### 【發明內容】

本發明即是鑒於該問題點所提出者，而以提出一種使用 ArF 準分子雷射光等高能量線作為光源之光微影蝕刻術中，可大幅改善解析性，且對於使用半色調光罩時對於表面凹凸或微凹凸具有優良耐性之光阻材料，及使用該光阻材料之圖型之形成方法為目的。

本發明為，解決上述問題所提出者，即為提供

一種正型光阻材料，其特徵為，至少含有

具有下述通式 ( 1 ) 所示重複單位之樹脂成份 ( A )

，與

可感應高能量線而發生下述通式 ( 2 ) 所示磺酸之光酸產生劑 ( B ) ，與

陽離子為下述通式 ( 3 ) 所示之銻鹽，或下述通式 ( 4 ) 所示之銨鹽，且陰離子為下述通式 ( 5 ) ~ ( 7 ) 中任一

之圖型之形成方法（請求項 7）。

當然，可於曝光後加熱處理後再進行顯影亦可，或使用蝕刻步驟、光阻去除步驟、洗淨步驟等其他各種步驟等皆無須贅述。

如以上說明般，本發明之光阻材料為由分別具有特定構造之樹脂成份（A）、光酸產生劑（B）、鎊鹽（C）組合所得者，因此，於微細加工、特別是 ArF 微影蝕刻術中，可顯示出極高之解析性，且於使用半色調相位位移光罩下對於表面凹凸或微凹凸亦具有優良之耐性。因此，使用該光阻材料時，可進行極高精度之微細加工。

以下，將對本發明作更詳細之說明。

如上所述般，以往之光阻材料中，常會發現反應性不足，或表面凹凸或微凹凸等問題。

本發明者對於該問題經深入研究結果，得知使用具有由特定縮醛保護基所保護之羧酸部份的高分子化合物，與具有特定構造之光酸產生劑與具有特定構造之鎊鹽組合所得之正型光阻材料，具有具有極高之解析性能，且於使用半色調相位位移光罩下對於表面凹凸或微凹凸具有優良之耐性，故為極適合用於精密之微細加工，特別是形成溝槽或孔洞之圖型的光阻材料。

即，本發明之正型光阻材料，為至少含有

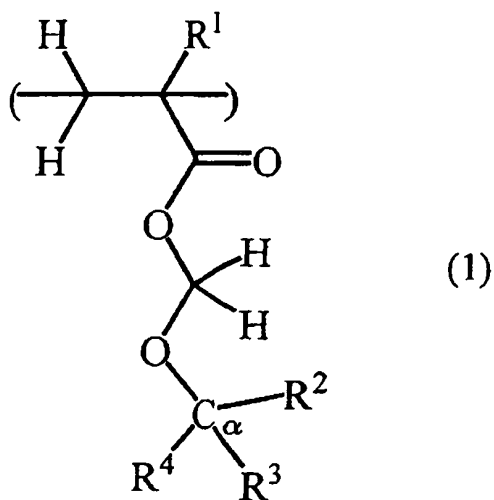
具有下述通式（1）所示重複單位之樹脂成份（A），與

可感應高能量線而發生下述通式（2）所示磺酸之光

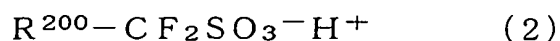
酸產生劑 (B)，與

陽離子為下述通式 (3) 所示之銻鹽，或下述通式 (4) 所示之銨鹽，且陰離子為下述通式 (5) ~ (7) 中任一所示之構造的鎘鹽 (C) 為特徵，

【化9】



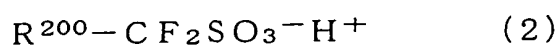
(式中，R<sup>1</sup> 為氫原子、甲基、或三氟甲基；R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 為各自獨立之氫原子，或可含有雜原子之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、或環狀之 1 價之烴基；又，R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 之中的 2 個以上可鍵結形成環，此時為可含有雜原子之碳數 1~20 之 2 價或 3 價之烴基；C<sub>α</sub> 係指，α 位之碳原子之意)



(式中，R<sup>200</sup> 為鹵素原子，或可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~23 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、芳烷基，或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代)

述其他高分子化合物不限於 1 種而可添加 2 種以上。使用多數種高分子化合物時，可調整光阻材料之性能。

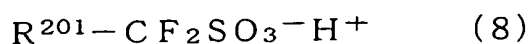
本發明之光阻材料，為感應紫外線、遠紫外線、電子線、X 線、準分子雷射、 $\gamma$  線、或同位素放射線照射等高能線，而含有可發生下述通式 (2) 所示磺酸之光酸產生劑 (B)。



其中，上述通式 (2) 中， $R^{200}$  為可含有鹵素原子、或醚基、酯基、羰基之碳數 1~23 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、芳烷基，或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代。

具體而言，磺酸之例示如三氟甲烷磺酸酯、五氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯、十二氟己烷磺酸酯、十七氟辛烷磺酸酯等全氟烷基磺酸或 1,1-二氟-2-萘基-乙烷磺酸、1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸等之烷基磺酸或芳烷基磺酸之氫原子的一部分被氟取代之構造等。

其中，較佳之磺酸為下述通式 (8) 所示之構造，即非全氟烷基磺酸之磺酸。



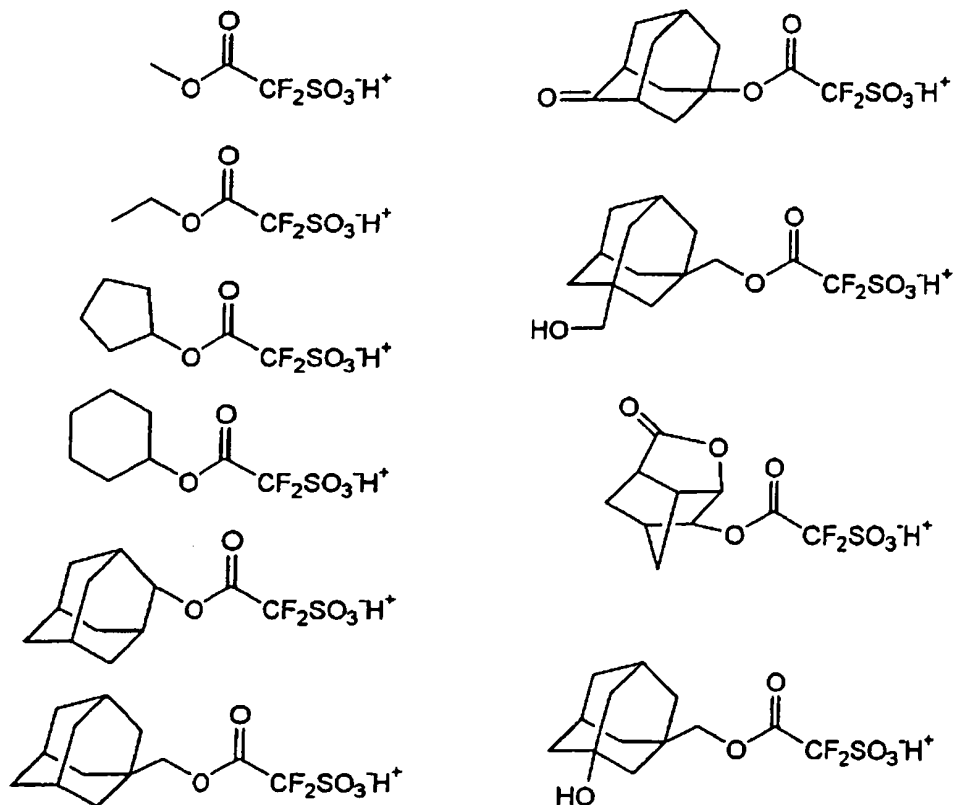
其中，上述通式 (8) 中， $R^{201}$  為可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~23 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、芳烷基，或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代，但並非全氟烷基。

1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或為取代或未取代之碳數 6~14 之芳基。

更具體而言，例如、甲基、乙基、n-丙基、sec-丙基、環丙基、n-丁基、sec-丁基、iso-丁基、tert-丁基、n-戊基、環戊基、n-己基、環己基、n-辛基、n-癸基、n-十二烷基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、1-金剛烷基甲基、1-(3-羥基甲基)金剛烷基甲基、4-酮基-1-金剛烷基、1-(六氫-2-酮基-3,5-金屬-2H-環戊〔b〕呋喃-6-基)金剛烷基甲基等。

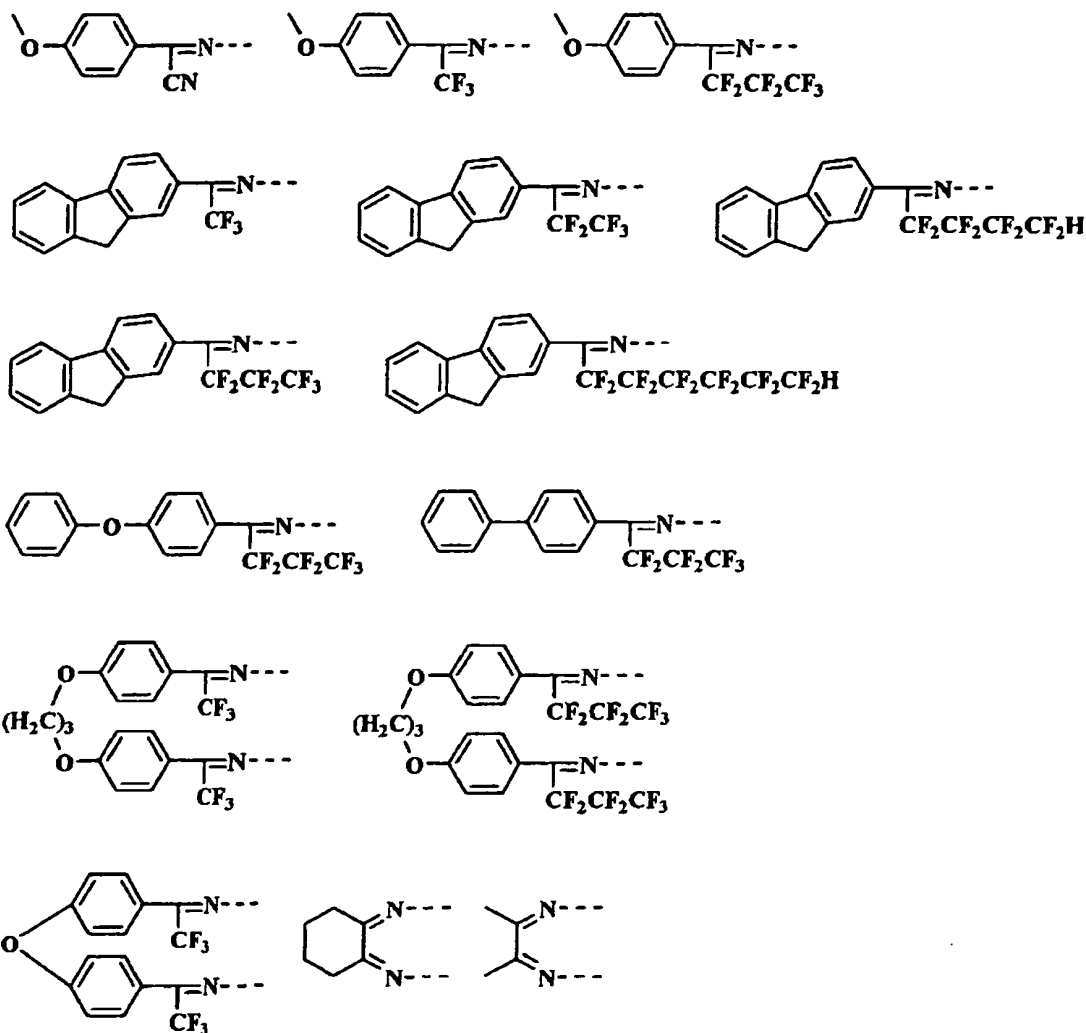
通式 (10) 所示之磺酸，更具體之例示係如下所述。

【化71】



可發生上述通式 (2) 所示之磺酸為特徵之化學增幅

【化73】



以下，將說明可發生上述通式（9）所示磺酸之光酸產生劑的合成方法。

中井先生等使用 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇作為起始原料所開發之 1,1,3,3,3-五氟丙烯-2-基苯甲酸酯（*Tetrahedron. Lett.*, Vol. 29, 4119（1988））所代表之 1,1,3,3,3-五氟丙烯-2-基脂肪族羧酸酯或芳香族羧酸酯，於亞硫酸氫化鈉或亞硫酸鈉與偶氮雙異丁腈或過氧化苯醌等自由基起始劑存在下，於作為溶劑之水或醇及其混合物中進行反應，以合成對應之磺酸鹽（參考文獻：R.

B. Wagner et al., Synthetic Organic Chemistry p813 - 814, John Wiley & Sons, Inc. (1965) )。更詳細而言，上述方法所得之磺酸鹽的氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼，於使用水解或醇與鹼進行溶劑分解後，再與脂肪族羧酸鹵化物或脂肪族羧酸酐、芳香族羧酸鹵化物或芳香族羧酸酐等反應後，可得到與當初所具有之羧酸酯構造為不同羧酸酯構造之磺酸鹽。

該磺酸鹽作為銻鹽、碘鎘鹽時可依公知之方法進行，作為醯亞胺磺酸酯、肟磺酸酯時，可將上述之磺酸鹽依公知方法作為鹵化磺醯、磺酸酐，並與對應之羥基醯亞胺、肟反應予以合成。

上述通式(9)所示之磺酸，因分子內具有酯部位，故可容易的由體積密度較低之醯導入體積密度較高之醯基、苯醯基、萘醯基、蔥醯基等，而可增大分子設計之範圍。又，該些可發生磺酸之光酸產生劑於製作裝置之步驟中可輕易地使用於塗佈、曝光前燒焙、曝光、曝光後燒焙、顯影等步驟。此外，於ArF浸液曝光之際可抑制溶出於水以外，也不會影響於晶圓上所殘留之水，而可抑制缺陷。製作裝置後之光阻廢液處理之際，因酯部位會產生鹼水解，故可變換為更低分子量之低蓄積性之化合物，且以燃燒廢棄之際，亦因氟取代率較低，故燃燒性更高。

此外，本發明之可發生上述通式(10)所示磺酸之光酸產生劑之合成方法則如特開 2006-257078 號公報所記載般，將二氟磺乙酸鈉與對應之醇經由酸觸媒脫水縮合



其中較佳使用之光酸產生劑，例如銻鹽、N-磺醯氧醯亞胺、脞-O-磺酸酯、乙二脞衍生物等。更佳使用之光酸產生劑例如銻鹽、N-磺醯氧醯亞胺、脞-O-磺酸酯。具體而言例如三苯基銻鹽五氟基苯磺酸酯、tert-丁基苯基二苯基銻鹽五氟基苯磺酸酯、4-tert-丁基苯基二苯基銻鹽五氟乙基全氟環己烷磺酸酯、2-[2,2,3,3,4,4,5,5-七氟-1-(p-氟基苯磺醯基氧代亞胺基)-戊基]-苄、2-[2,2,3,3,4,4-五氟-1-(p-氟基苯磺醯基氧代亞胺基)-丁基]-苄、2-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-(p-氟基苯磺醯基氧代亞胺基)-己基]-苄等。

本發明之光阻材料，至少含有具有上述通式(1)所示重複單位之樹脂成份(A)，與可感應紫外線、遠紫外線、電子線、X線、準分子雷射、 $\gamma$ 線、或同位素放射線照射等之高能線而發生上述通式(2)所示磺酸之光酸產生劑(B)，同時陽離子為下述通式(3)所示之銻鹽、或下述通式(4)所示之鉍鹽，且陰離子為下述通式(5)~(7)中任一所示構造之鎊鹽(C)。

民國 101 年 9 月 25 日修正

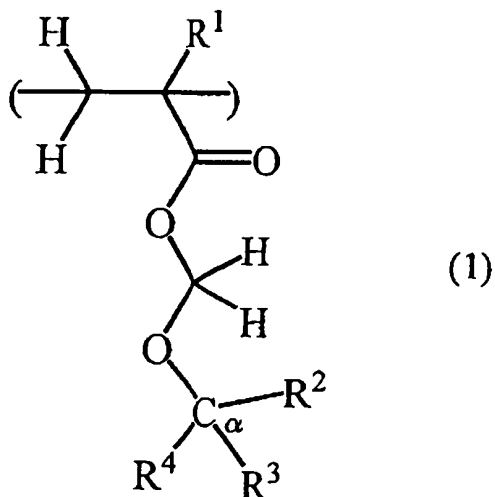
## 十、申請專利範圍

1. 一種正型光阻材料，其特徵為，至少含有具有下述通式（1）所示重複單位之樹脂成份（A），與

可感應高能量線而發生下述通式（8）所示磺酸之光酸產生劑（B），與

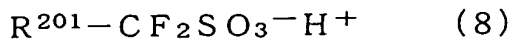
陽離子為下述通式（3）所示之銻鹽，或下述通式（4）所示之銨鹽，且陰離子為下述通式（5）～（7）中任一所示構造之鎊鹽（C）之正型光阻材料，

【化1】



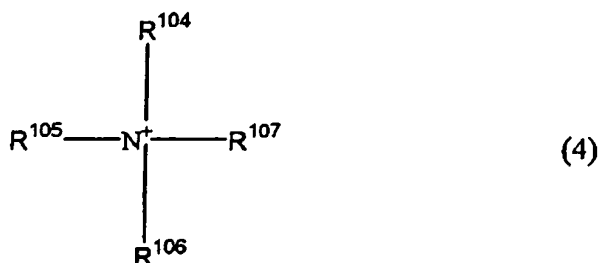
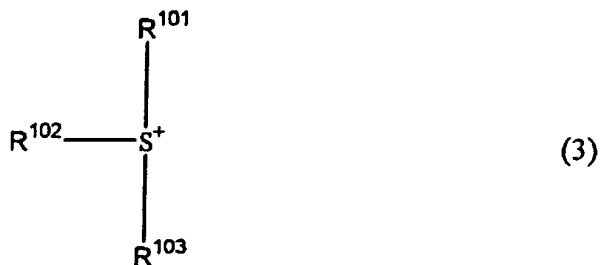
（式中， $R^1$  為氫原子、甲基，或三氟甲基； $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  為各自獨立之氫原子，或可含有雜原子之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀，或環狀之 1 價之烴基；又， $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  之中的 2 個以上可鍵結形成環，此時為表示可含有雜原子之碳數 1~20 之 2 價或 3 價之烴基； $C\alpha$  係指， $\alpha$  位之碳

原子之意)



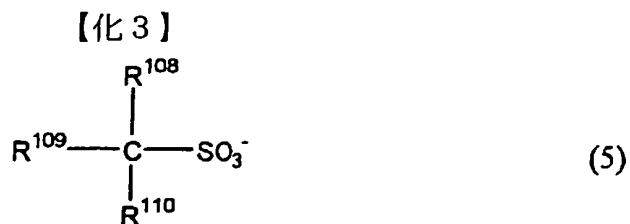
(式中,  $R^{201}$  為可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~23 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、芳烷基, 或芳基, 該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代, 但非全氟烷基)

【化2】

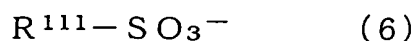


(式中,  $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$  為各自獨立之可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基, 或芳基, 該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可; 又,  $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$  之中之 2 個以上相互鍵結並與式中之 S 共同形成環亦可;  $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  為各自獨立之氫原子, 或可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基, 或芳基, 該

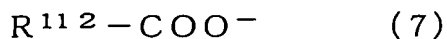
些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可；又， $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  中之 2 個以上可相互鍵結並與式中之 N 共同形成環亦可)



(式中， $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$  為各自獨立之氫原子，或氟以外之鹵素原子，或可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基，或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可；又， $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$  中之 2 個以上可相互鍵結而形成環)



(式中， $R^{111}$  為碳數 1~20 之芳基；該芳基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可；又，可被碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基以一個或複數個取代亦可)



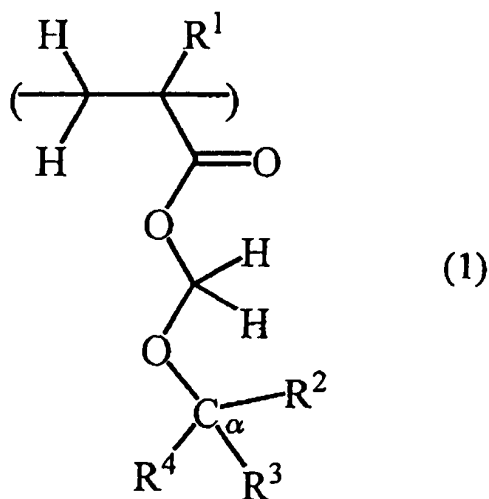
(式中， $R^{112}$  為可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基、或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代)。

2. 一種正型光阻材料，其特徵為，至少含有  
具有下述通式 (1) 所示重複單位之樹脂成份 (A)  
，與

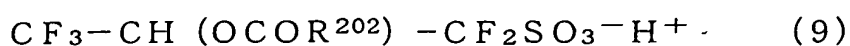
可感應高能量線而發生下述通式 (9) 所示磺酸之光  
酸產生劑 (B)，與

陽離子為下述通式 (3) 所示之銻鹽，或下述通式 (4)  
) 所示之銨鹽，且陰離子為下述通式 (5) ~ (7) 中任一  
所示構造之鎊鹽 (C) 之正型光阻材料，

【化1】



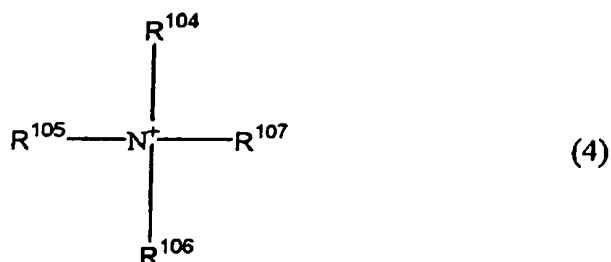
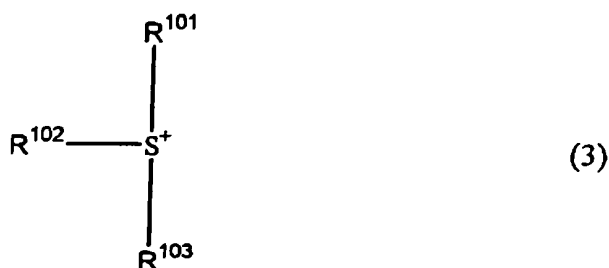
(式中， $R^1$  為氫原子、甲基，或三氟甲基； $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$   
為各自獨立之氫原子，或可含有雜原子之碳數 1~20 之直  
鏈狀、分支狀，或環狀之 1 價之烴基；又， $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$   
之中的 2 個以上可鍵結形成環，此時為表示可含有雜原子  
之碳數 1~20 之 2 價或 3 價之烴基； $C\alpha$  係指， $\alpha$  位之碳  
原子之意)



(式中， $R^{202}$  為氫原子可被鹵素原子、烴基、羧基、胺基

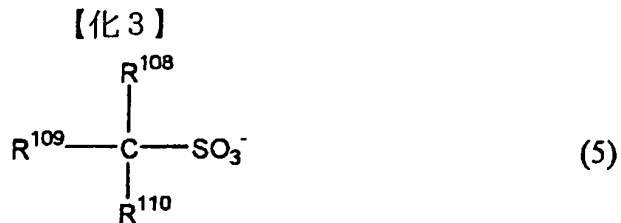
、氰基以一個或複數個取代，或未取代之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，或氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代，或未取代之碳數 6~14 之芳基)

## 【化2】

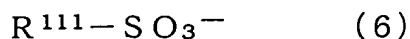


(式中， $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$  為各自獨立之可含有醚基、酯基、羧基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基，或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可；又， $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$  之中之 2 個以上相互鍵結並與式中之 S 共同形成環亦可； $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  為各自獨立之氫原子，或可含有醚基、酯基、羧基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基，或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可；又， $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  之

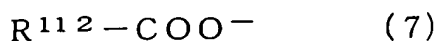
中之 2 個以上可相互鍵結並與式中之 N 共同形成環亦可 )



( 式中， $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ 、 $\text{R}^{110}$  為各自獨立之氫原子，或氟以外之鹵素原子，或可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基，或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可；又， $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ 、 $\text{R}^{110}$  中之 2 個以上可相互鍵結而形成環 )



( 式中， $\text{R}^{111}$  為碳數 1~20 之芳基；該芳基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可；又，可被碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基以一個或複數個取代亦可 )



( 式中， $\text{R}^{112}$  為可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基、或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代 )。

3. 一種正型光阻材料，其特徵為，至少含有

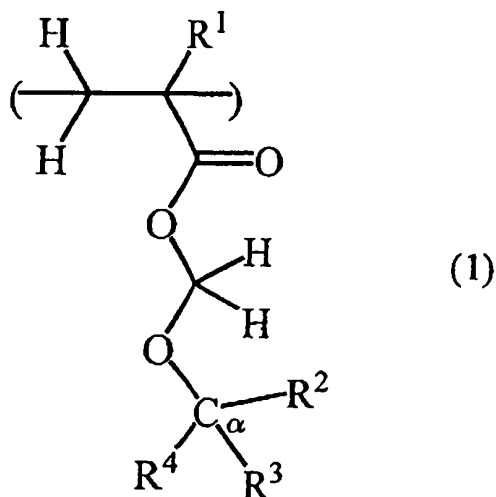
具有下述通式 ( 1 ) 所示重複單位之樹脂成份 ( A )

，與

可感應高能量線而發生下述通式 (10) 所示磺酸之光  
酸產生劑 (B)，與

陽離子為下述通式 (3) 所示之銻鹽，或下述通式 (4)  
) 所示之銻鹽，且陰離子為下述通式 (5) ~ (7) 中任一  
所示構造之銻鹽 (C) 之正型光阻材料，

【化1】



(式中， $R^1$  為氫原子、甲基，或三氟甲基； $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$   
為各自獨立之氫原子，或可含有雜原子之碳數 1~20 之直  
鏈狀、分支狀，或環狀之 1 價之烴基；又， $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$   
之中的 2 個以上可鍵結形成環，此時為表示可含有雜原子  
之碳數 1~20 之 2 價或 3 價之烴基； $C_\alpha$  係指， $\alpha$  位之碳  
原子之意)

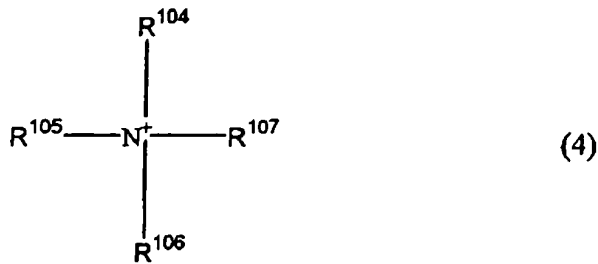
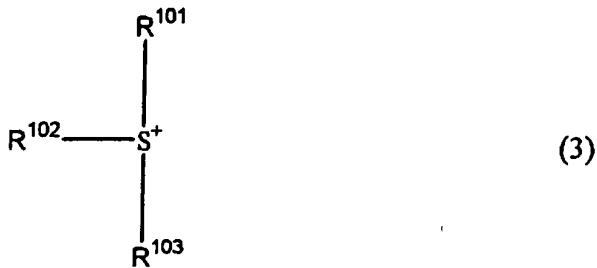


(式中， $R^{203}$  為氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基  
、氰基以一個或複數個取代，或未取代之碳數 1~20 之直  
鏈狀、分支狀或環狀之烴基，或氫原子可被鹵素原子、羥

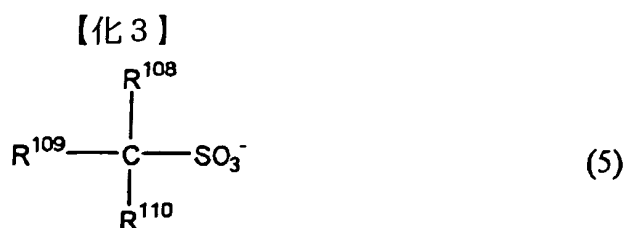


基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代，或未取代之  
碳數 6~14 之芳基)

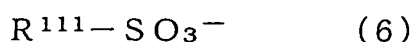
【化 2】



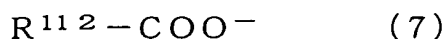
( 式中， $\text{R}^{101}$ 、 $\text{R}^{102}$ 、 $\text{R}^{103}$  為各自獨立之可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基，或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可；又， $\text{R}^{101}$ 、 $\text{R}^{102}$ 、 $\text{R}^{103}$  之中之 2 個以上相互鍵結並與式中之 S 共同形成環亦可； $\text{R}^{104}$ 、 $\text{R}^{105}$ 、 $\text{R}^{106}$ 、 $\text{R}^{107}$  為各自獨立之氫原子，或可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基，或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可；又， $\text{R}^{104}$ 、 $\text{R}^{105}$ 、 $\text{R}^{106}$ 、 $\text{R}^{107}$  之中之 2 個以上可相互鍵結並與式中之 N 共同形成環亦可 )



(式中， $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ 、 $\text{R}^{110}$  為各自獨立之氫原子，或氟以外之鹵素原子，或可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基，或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可；又， $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ 、 $\text{R}^{110}$  之中之 2 個以上可相互鍵結而形成環)



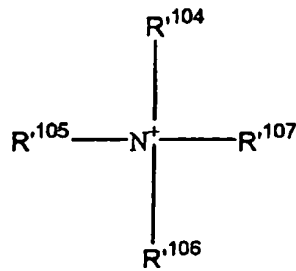
(式中， $\text{R}^{111}$  為碳數 1~20 之芳基；該芳基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代亦可；又，可被碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基以一個或複數個取代亦可)



(式中， $\text{R}^{112}$  為可含有醚基、酯基、羰基之碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基、鏈烯基、芳烷基、或芳基，該些基之氫原子可被鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基以一個或複數個取代)。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之正型光阻材料，其中，前述鎬鹽 (C) 之陽離子為下述通式 (11) 所示之 4 級銨鹽，

【化4】



(11)

(式中， $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  為各自獨立之碳數 1 ~ 20 之直鏈狀、分支狀、環狀之烷基； $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  之中之 2 個以上可相互鍵結並與式中之 N 共同形成環)。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之正型光阻材料，其中，前述樹脂成份 (A) 之表示重複單位之通式 (1) 為下述任一者，

(I) 不存在與前述  $\alpha$  位之碳原子之  $C\alpha$  鍵結之  $\beta$  位的碳原子的構造

(II) 存在前述  $\alpha$  位之碳原子之  $C\alpha$  鍵結之  $\beta$  位的碳原子，且該  $\beta$  碳原子上不存在氫原子之構造

(III) 具有前述  $\alpha$  位之碳原子之  $C\alpha$  為橋頭之縮合環之構造

(IV) 具有包含前述  $\alpha$  位之碳原子之  $C\alpha$  的縮合環，且該  $C\alpha$  所鍵結之  $\beta$  位之碳原子中，1 個至 3 個之  $\beta$  碳原子為該縮合環之橋頭，非該橋頭之  $\beta$  碳原子上不存在氫原子之構造。

6. 一種圖型之形成方法，其特徵為包含將申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之正型光阻材料塗佈於基板之步驟

101. 9. 25  
年 月 日修正替換頁

，與加熱處理後，使用高能量線曝光之步驟，與使用顯影液進行顯影之步驟。