

**發明專利說明書**

PD1072751(3)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96134654

※申請日期：96.9.17

※IPC 分類：

G03F 7/039 (2006.01)  
7/027 (2006.01)  
7/004 (2006.01)  
H01L 21/027 (2006.01)**一、發明名稱：**(中文/英文)

正型感光性組成物、用於該正型感光性組成物中之聚合物化合物、製造該聚合物化合物之方法、用於該聚合物化合物之製造中的化合物、及使用該正型感光性組成物之圖案形成方法

POSITIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION, POLYMER COMPOUNDS FOR USE IN THE POSITIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION, MANUFACTURING METHOD OF THE POLYMER COMPOUNDS, COMPOUNDS FOR USE IN THE MANUFACTURE OF THE POLYMER COMPOUNDS, AND PATTERN-FORMING METHOD USING THE POSITIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION

**二、申請人：**(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

富士軟片股份有限公司(富士フイルム株式会社)  
FUJIFILM CORPORATION

代表人：(中文/英文)

古森重隆/KOMORI, SHIGETAKA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區西麻布 2 丁目 26 番 30 號  
26-30, Nishiazabu 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

**三、發明人：**(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 涉谷明規(渋谷明規)/SHIBUYA, AKINORI
2. 加藤貴之/KATOU, TAKAYUKI

國籍：(中文/英文)

1. ~ 2. 日本/Japan

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本          2006/09/19          特願 2006-252626

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種正型感光性組成物，其用於半導體（如 IC）之製程、用於液晶、加熱頭等之電路基板製造、及其他光製造程序，一種用於該正型感光性組成物之正型感光性組成物，一種用於該正型感光性組成物中之聚合物化合物，一種用於製造該聚合物化合物之方法，一種用於製造該聚合物化合物之化合物，及一種使用該正型感光性組成物之圖案形成方法。更具體地，本發明係關於一種正型感光性組成物，其適合用於使用 250 奈米或更小，較佳為 220 奈米或更小之遠紫外光作為曝光光源，及使用電子束作為照射來源之情形，一種用於該正型感光性組成物中之聚合物化合物，一種用於製造該聚合物化合物之方法，一種用於該聚合物化合物之製造中的化合物，及一種使用該正型感光性組成物之圖案形成方法。

### 【先前技術】

化學放大型感光性組成物為圖案形成材料，其在以光似射線或輻射（例如遠紫外光）照射時可在曝光部份產生酸，藉由以此酸作為觸媒之反應改變光似射線或輻射之照射部份與未經照射部份在顯影溶液中之溶解度，並在基板上形成圖案。

在使用 KrF 準分子雷射為曝光光源時，其主要使用具有聚（羥基苯乙烯）作為基本骨架且在 248 奈米區域為低吸收之樹脂，使得相較於習知使用之萘醌二疊氮化物/酚醛

樹脂，其形成高敏感度、高解析度及良好圖案。

另一方面，在使用波長更短之光源，例如 ArF 準分子雷射（193 奈米），作為曝光光源時，由於含芳族基之化合物在 193 奈米區域實質上顯示大吸收，即使是以上化學放大型感光性組成物仍不足。

為了解決此問題，其已發展含具有脂環烴結構之樹脂的光阻用於 ArF 準分子雷射。例如含具有多環酸可分解重複單元及非酸可分解重複單元之樹脂的組成物揭示於 JP-A-2003-167347 及 JP-A-2003-223001 號專利。這些樹脂為具有因酸之作用解離且對酸不安定之保護基的化學放大型樹脂，但是現在在需要進一步精製光阻圖案之情況下，僅以這些保護基越來越難以得到充分之光阻性能。

因此例如 JP-A-2001-98034、JP-A-2000-214587 及 JP-A-2001-106737 號專利所揭示，其中亦檢驗將因酸之作用解離之交聯位置引入含具有酸解離保護基之重複單元的樹脂之側鏈的光阻聚合物。

其係藉因酸觸媒之作用交聯斷裂且改良曝光區域與未曝光區域間溶解對比之機構。然而由於在聚合物之聚合中使用二官能基單體（如二丙烯酸酯）且在聚合物鏈之側鏈發生交聯反應，所形成聚合物之分子量分布非常大且溶解度非常低。此外其趨於形成超高分子量之聚合物，使得存在難溶於鹼顯影溶液之高分子量難溶成分，即使是在被酸分解後，及由於在精密圖案形成時容不溶解之聚合物成分而發生顯影缺陷。

亦如 JP-A-2001-98034 號專利所揭示，在使用具有在聚合物側鏈具有對酸不安定縮醛骨架之交聯位置的交聯聚合物作為光阻聚合物之情形，聚合物對酸非常敏感，使得保存力較差。

另一方面，JP-A-2006-91762 及 WO 2005/085301A1 號專利提議已將酸解離結構引入聚合物主鏈中之正型感光性樹脂。其有解決以上側鏈交聯型聚合物之問題的提議，但是效果不足。

### 【發明內容】

本發明已鑒於背景技藝而完成，而且本發明之第一目的為提供一種用於精密圖案形成（如半導體製造）之正型感光性組成物，其相較於習知者敏感度更高且進一步改良圖案瓦解，第二目的為提供一種用於該正型感光性組成物中之聚合物化合物，第三目的為提供一種用於製造該聚合物化合物之方法，第四目的為提供一種用於該聚合物化合物之製造中的化合物，及第五目的為提供一種使用該正型感光性組成物之圖案形成方法。

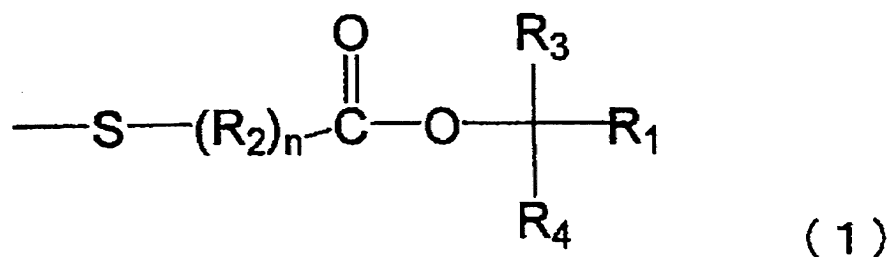
本發明如下。

(1) 一種正型感光性組成物，其包括：一種在聚合物化合物終端具有酸可分解結構之聚合物化合物；及一種在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物。

(2) 如以上第(1)項所述之正型感光性組成物，其中聚合物化合物進一步具有具內酯基之重複單元。

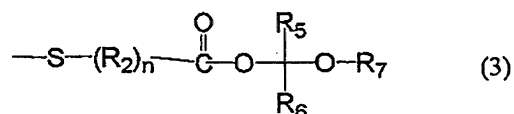
(3) 如以上第(1)或(2)項所述之正型感光性組成物，其

中聚合物化合物在終端具有由式(1)表示之結構：



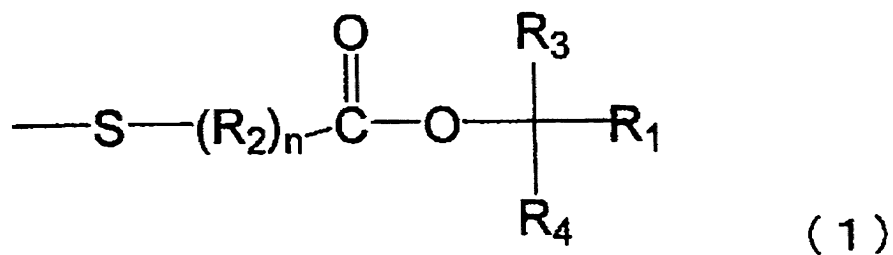
其中  $R_1$  表示烷基、環烷基或芳基； $R_2$  表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基； $R_3$  與  $R_4$  各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，其條件為  $R_3$  與  $R_4$  至少之一不表示氫原子，及  $R_3$  或  $R_4$  可鍵結相鄰之  $R_1$  形成環形結構；及  $n$  表示 0 或 1。

(4) 如以上第(1)或(2)項所述之正型感光性組成物，其中聚合物化合物在終端具有由式(3)表示之結構：



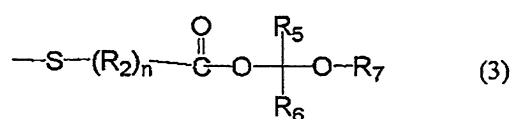
其中  $R_7$  表示烷基、環烷基或芳基； $R_2$  表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基； $R_5$  與  $R_6$  各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，及  $R_5$  與  $R_6$  可鍵結  $R_7$  之碳原子形成環形結構；及  $n$  表示 0 或 1。

(5) 一種在聚合物化合物終端具有由式(1)表示之結構的聚合物化合物：



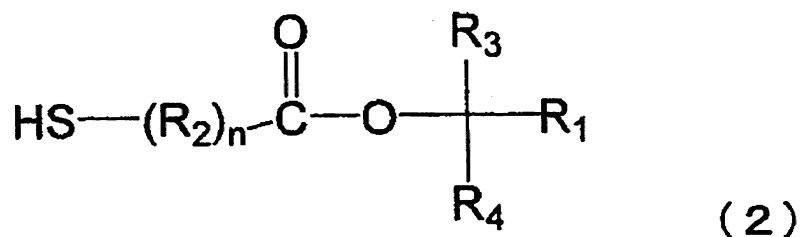
其中  $R_1$  表示烷基、環烷基或芳基； $R_2$  表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基； $R_3$  與  $R_4$  各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，其條件為  $R_3$  與  $R_4$  至少之一不表示氫原子，及  $R_3$  或  $R_4$  可鍵結相鄰之  $R_1$  形成環形結構；及  $n$  表示 0 或 1。

(6) 一種在聚合物化合物終端具有由式 (3) 表示之結構的聚合物化合物：



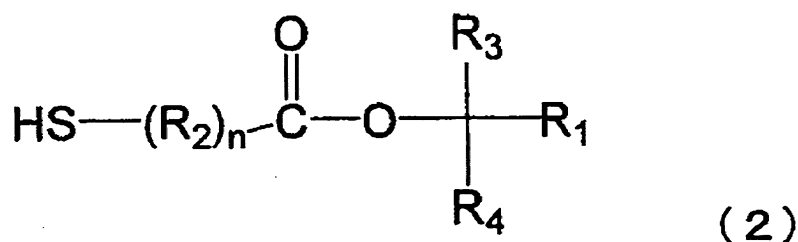
其中  $R_7$  表示烷基、環烷基或芳基； $R_2$  表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基； $R_5$  與  $R_6$  各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，及  $R_5$  與  $R_6$  可鍵結  $R_7$  之碳原子形成環形結構；及  $n$  表示 0 或 1。

(7) 一種製造聚合物化合物之方法，其包括使用由式 (2) 表示之化合物與聚合引發劑聚合一種具有乙烯雙鍵之聚合物化合物：



其中  $R_1$  表示烷基、環烷基或芳基； $R_2$  表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基； $R_3$  與  $R_4$  各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，其條件為  $R_3$  與  $R_4$  至少之一不表示氫原子，及  $R_3$  或  $R_4$  可鍵結相鄰之  $R_1$  形成環形結構；及  $n$  表示 0 或 1。

(8) 一種由式(2)表示之化合物：



其中  $\text{R}_1$  表示烷基、環烷基或芳基； $\text{R}_2$  表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基； $\text{R}_3$  與  $\text{R}_4$  各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，其條件為  $\text{R}_3$  與  $\text{R}_4$  至少之一不表示氫原子，及  $\text{R}_3$  或  $\text{R}_4$  可鍵結相鄰之  $\text{R}_1$  形成環形結構；及  $n$  表示 0 或 1。

(9) 一種圖案形成方法，其包括：以如以上第(1)至(4)項所述之正型感光性組成物形成感光性薄膜；及將此感光性薄膜曝光及顯影。

#### 【實施方式】

以下敘述進行本發明之最佳模式。

在本發明說明書之基（原子基）之敘述中，未指稱經取代或未取代之敘述包括無取代基之基及具有取代基之基。例如「烷基」不僅包括無取代基之烷基（未取代烷基），亦包括具有取代基之烷基（經取代烷基）。

此外本發明說明書之「終端」表示一種源自用於聚合物合成之聚合物引發劑、鏈轉移劑與溶劑的結構。

在終端具有酸可分解結構之聚合物化合物：

本發明之正型感光性組成物含一種在終端具有酸可分解結構之聚合物化合物。

至於聚合物化合物終端之酸可分解結構，其可例示鹼



溶性基，如羧基、酚系羥基、磺酸基、硫醇基等，其中氫原子經因酸之作用可脫附之基保護。

至於因酸之作用可脫附之基，其可例示例如  $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-O-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 等。

在式中， $R_{36}$  至  $R_{39}$  各獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。 $R_{36}$  與  $R_{37}$  可彼此鍵結形成環。

$R_{01}$  與  $R_{02}$  各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。

由  $R_{36}$  至  $R_{39}$ 、 $R_{01}$  與  $R_{02}$  表示之烷基較佳為具有 1 至 8 個碳原子之烷基，其可例示例如甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基、與辛基。

由  $R_{36}$  至  $R_{39}$ 、 $R_{01}$  與  $R_{02}$  表示之環烷基可為單環或多環。單環型環烷基較佳為具有 3 至 8 個碳原子之環烷基，其可例示例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環辛基等。多環型環烷基較佳為具有 6 至 20 個碳原子之環烷基，其可例示例如金剛烷基、降莖烷基、異莖烷基、莖基、二環戊基、 $\alpha$ -蒎烯基、三環癸基、四環十二碳基、雄甾烷基等。附帶地，環烷基中之一部份碳原子可經雜原子取代，如氧原子。

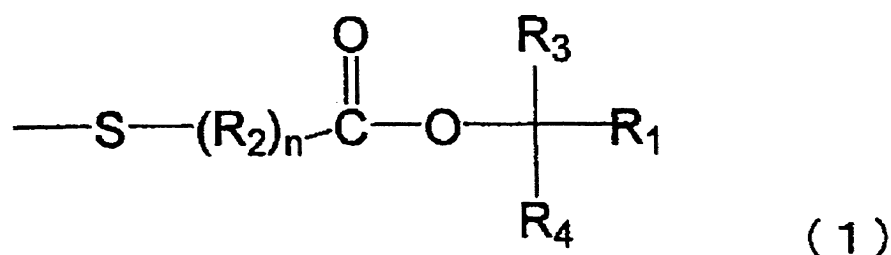
由  $R_{36}$  至  $R_{39}$ 、 $R_{01}$  與  $R_{02}$  表示之芳基較佳為具有 6 至 10 個碳原子之芳基，其可例示例如苯基、萘基、蔥基等。

由  $R_{36}$  至  $R_{39}$ 、 $R_{01}$  與  $R_{02}$  表示之芳烷基較佳為具有 7

至 12 個碳原子之芳烷基，其可例示例如苺基、苯乙基、萘基甲基等。

由  $R_{36}$  至  $R_{39}$ 、 $R_{01}$  與  $R_{02}$  表示之烯基較佳為具有 2 至 8 個碳原子之烯基，其可例示例如乙烯基、烯丙基、丁烯基、環己烯基等。

至於聚合物化合物之結構，其較佳為由下式 (1) 表示之結構。



在式 (1) 中， $R_1$  表示烷基、環烷基或芳基。

$R_2$  表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基。

$R_3$  與  $R_4$  各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，其條件為  $R_3$  與  $R_4$  至少之一不表示氫原子，及  $R_3$  或  $R_4$  可鍵結相鄰之  $R_1$  形成環形結構。

$n$  表示 0 或 1。

式 (1) 中之  $R_1$  表示烷基、環烷基或芳基，其例示較佳為具有 1 至 20 個碳原子之烷基、具有 3 至 20 個碳原子之環烷基、或具有 1 至 20 個碳原子之芳基、更較佳為具有 1 至 4 個碳原子之烷基、具有 6 至 20 個碳原子之環烷基，與具有 6 至 20 個碳原子之芳基，特佳為例如降莖烷基與金剛烷基。芳基可具有雜原子。至於具有雜原子之芳基，其可例示例如單價噻唑啉環基（自噻唑啉環去除一個氫原子而得之基，以下相同）、單價噁唑啉環基與單價咪唑啉環基。

$R_2$  表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基，其例示較佳為具有 1 至 10 個碳原子之伸烷基、具有 3 至 10 個碳原子之環伸烷基、與具有 1 至 10 個碳原子之伸芳基，而且其例示更佳為具有 6 至 10 個碳原子之伸烷基、與具有 6 至 10 個碳原子之環伸烷基。伸芳基可具有雜原子。至於具有雜原子之伸芳基，其可例示例如二價噻唑啉環基（自噻唑啉環去除 2 個氫原子而得之基，以下相同）、二價噁唑啉環基與二價咪唑啉環基。

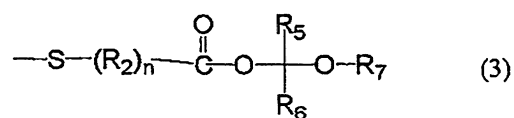
$R_3$  與  $R_4$  各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，其例示較佳為甲基、乙基、丙基、與異丙基。

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、與  $R_4$  各可具有取代基，如羥基、烷氧基或鹵素原子。

至於藉由鍵結  $R_3$  或  $R_4$  與相鄰之  $R_1$  形成之環形結構，其可例示例如金剛烷基與環己基。

藉由鍵結  $R_3$  或  $R_4$  與  $R_1$  形成之環形結構可具有取代基，如羥基、烷氧基或鹵素原子。

此外至於聚合物化合物之終端結構，其較佳為由下式 (3) 表示之結構。

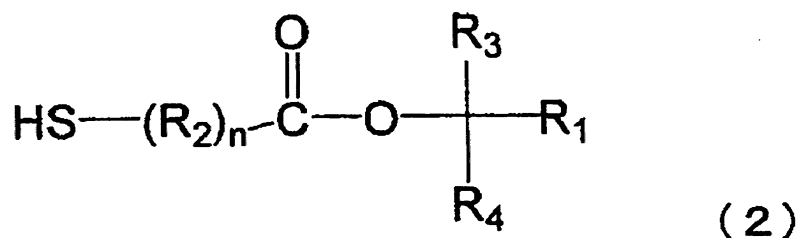


在式 (3) 中， $R_7$  表示烷基、環烷基或芳基； $R_2$  表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基； $R_5$  與  $R_6$  各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，及  $R_5$  與  $R_6$  可鍵結  $R_7$  之碳原子形成環形結構；及  $n$  表示 0 或 1。

至於式(3)中由  $R_7$  表示之烷基、環烷基或芳基，其可例示如式(1)中由  $R_1$  表示之烷基、環烷基或芳基的相同基； $R_2$  係與式(1)中之  $R_2$  相同；至於由  $R_5$  與  $R_6$  表示之烷基、環烷基、烯基、與芳基，其可例示如式(1)中由  $R_3$  與  $R_4$  表示之烷基、環烷基、烯基、與芳基的相同基。

由式(2)表示之化合物：

終端具有由式(1)表示之結構的聚合物化合物可藉由使用由下式(2)表示之化合物與聚合引發劑聚合具有乙烯雙鍵之可聚合化合物而製造。



在式(2)中， $R_1$  表示烷基、環烷基或芳基。

$R_2$  表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基。

$R_3$  與  $R_4$  各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，其條件為  $R_3$  與  $R_4$  至少之一不表示氫原子，及  $R_3$  或  $R_4$  可鍵結相鄰之  $R_1$  形成環形結構。

$n$  表示 0 或 1。

式(2)中之  $R_1$  至  $R_4$  係與式(1)中之  $R_1$  至  $R_4$  相同。

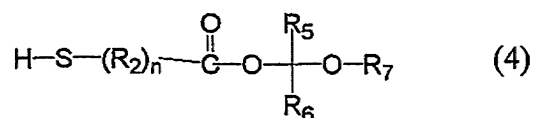
由式(2)表示之化合物為新穎化合物。

由式(2)表示之化合物可依照例如 JP-A-2006-91762 或 WO 2005/085301A1 號專利揭示之方法合成。

由式(4)表示之化合物：

終端具有由式(3)表示之結構的聚合物化合物可藉由

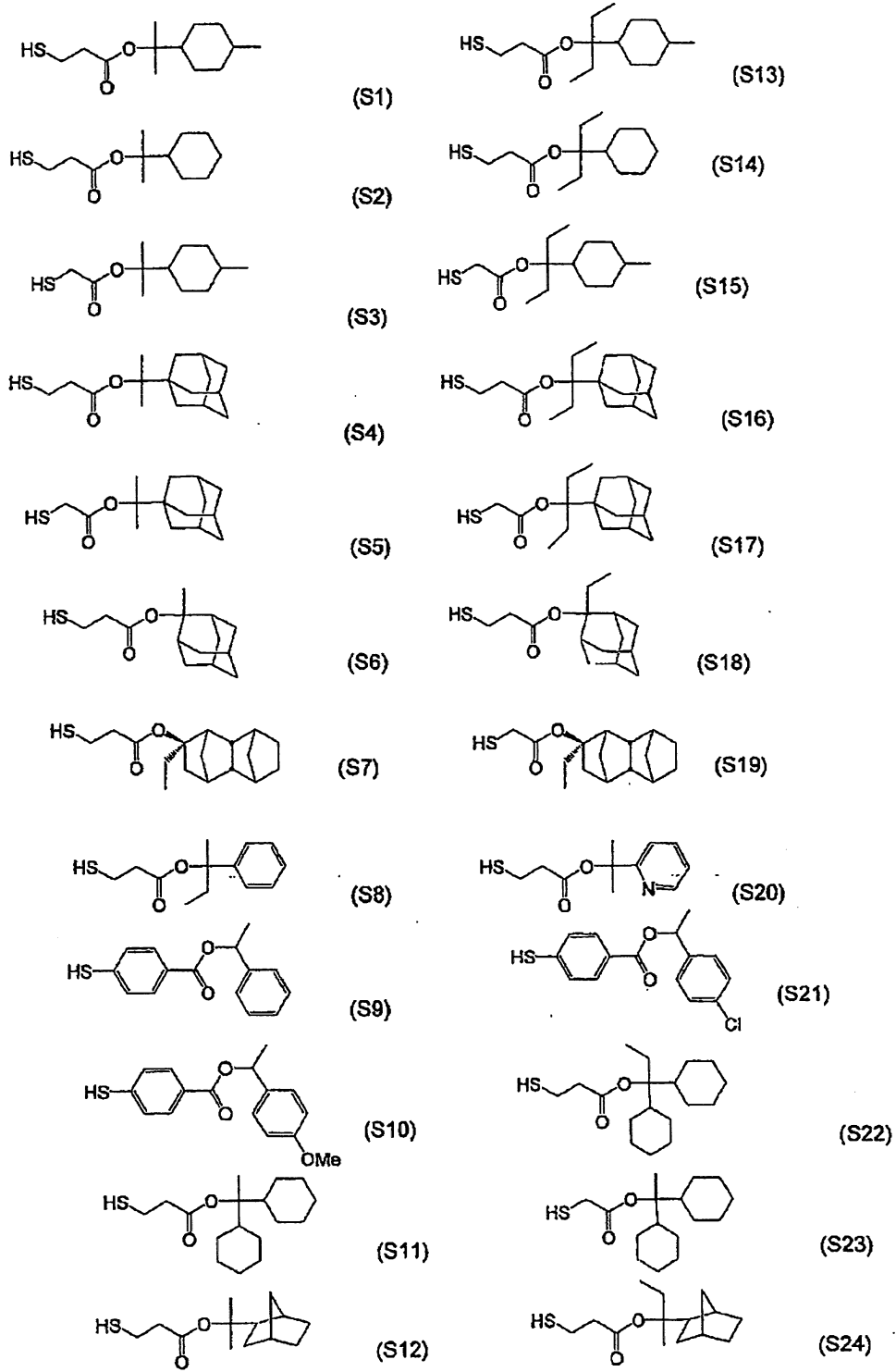
使用由下式(4)表示之化合物與聚合引發劑聚合具有乙烯雙鍵之可聚合化合物而製造。

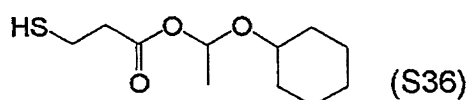
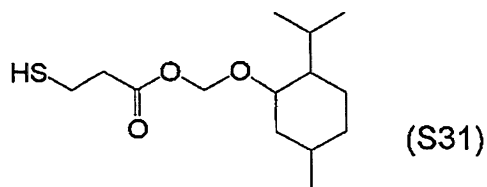
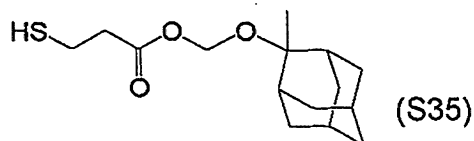
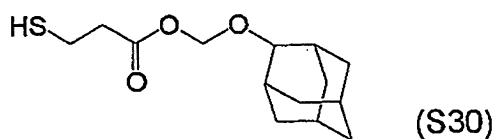
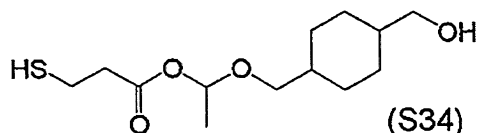
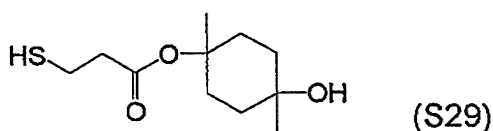
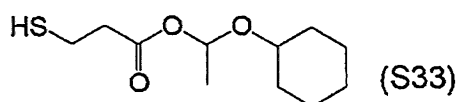
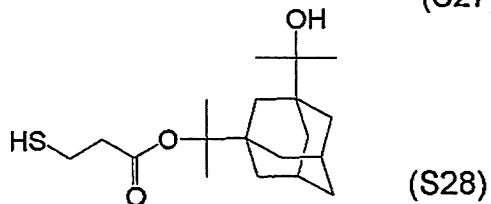
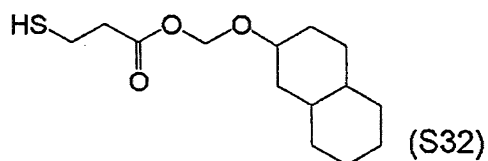
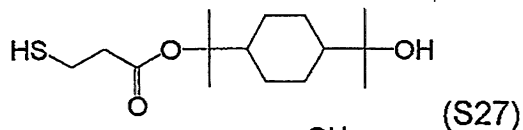
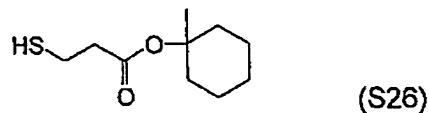
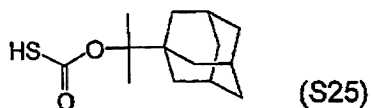


在式(4)中，R<sub>7</sub>表示烷基、環烷基或芳基；R<sub>2</sub>表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基；R<sub>5</sub>與R<sub>6</sub>各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，及R<sub>5</sub>與R<sub>6</sub>可鍵結R<sub>7</sub>之碳原子形成環形結構；及n表示0或1。

式(4)中之R<sub>7</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、及n各具有如式(3)中R<sub>7</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、及n之相同意義。

以下顯示由式(2)或(4)表示之化合物的指定實例(S1)至(S36)，但是本發明不受其限制。





### 聚合引發劑：

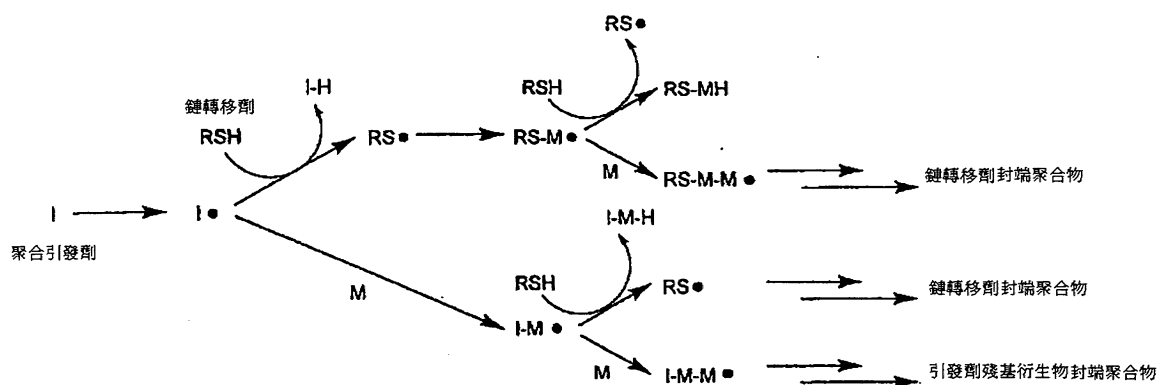
用於本發明製造本發明聚合物化合物之方法的聚合引發劑並未特別地限制，只要其為通常作為自由基產生劑之化合物。例如偶氮化合物，其例示例如 2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙異二甲基丁酸酯、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-羰腈)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)等；及有機過氧化物，例如過氧化癸醯基、過氧化月桂醯基、過氧化苯甲醯基、且氧化雙(3,5,5-三甲基己醯基

)、過氧化琥珀酸、第三丁基過氧基-2-乙基己酸酯等，而且這些化合物可單獨或如化合物而使用。

由式(2)或(4)表示之化合物(S)與聚合引發劑(I)之加入莫耳比例：

在製造本發明聚合物化合物之方法中，由式(2)或(4)表示之化合物(S)與聚合引發劑(I)的使用量按加入莫耳比例(I/S)計較佳為10.0或更小。使加入莫耳比例(I/S)為10.0或更小，則已將衍生自聚合引發劑之殘基引入聚合物化合物之主鏈終端的聚合物之比例降低，及在曝光區域可充分地發生引入終端之酸可分解結構的溶解加速效果。

利用鏈轉移劑(例如巯基化合物)之短鏈聚合反應通常依照以下略圖進行，使得作為引入聚合物終端中之單元的聚合引發劑與鏈轉移劑之莫耳比例一開始非常重要。



本發明之加入莫耳比例(I/S)較佳為10.0或更小，更佳為0.5或更小，及關於以上略圖，仍更佳為1.0或更小，而且特佳為0.5或更小。由式(1)或(3)表示之結構(酸可分解結構)引入在(I/S)為1.0或更小之情形所得聚合物化合物中主鏈終端之比例高於引入衍生自聚合引發劑之殘基的聚



合物化合物之比例，使得特佳。取此加入莫耳比例，則在使用依照本發明之方法製造之聚合物化合物作為光阻組成物時，其更主要地顯示因終端酸斷裂之溶解加速效果，曝光區域與未曝光區域之溶解對比改良，而且相較於習知光阻組成物可增加敏感度。在曝光部份與未曝光部份之界面處因光阻圖案平坦化造成之圖案瓦解的改良效果可更為顯著地呈現。

由式(2)或(4)表示之化合物較佳為以按具有乙烯雙鍵之可聚合化合物(單體)的全部莫耳數計為0.1至50莫耳%，較佳為1至30莫耳%，而且特佳為2.5至10莫耳%範圍之比例使用。由式(2)或(4)表示之化合物的加入量越大，則聚合物化合物中由式(1)或(3)表示之結構的含量越大，但是所得聚合物化合物之分子量越小。因而在使用本發明之聚合物化合物作為光阻組成物時，以上範圍之加入量較佳。此外聚合引發劑因用於聚合反應之單體、鏈轉移劑之種類與量、聚合溫度、及聚合溶劑之聚合條件而不同，使得無法無條件地指定聚合引發劑之使用量。然而除了滿足以上之加入莫耳比例(I/S)，此量選自每莫耳鏈轉移劑為0.1至120莫耳%(以加入莫耳比例(I/S)表示為0.001至1.2)，較佳為1至50莫耳%(以加入莫耳比例(I/S)表示為0.01至0.5)，而且更佳為10至30莫耳%(以加入莫耳比例(I/S)表示為0.1至0.3)之範圍。

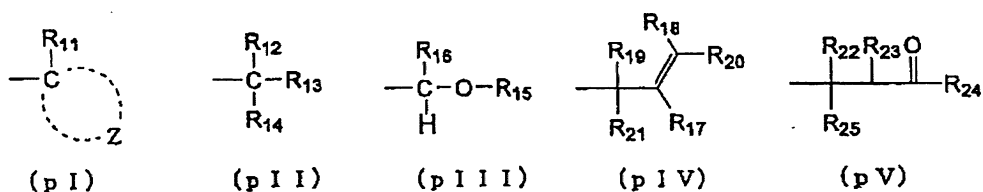
具有乙烯雙鍵之可聚合化合物(單體)：

用於製造本發明聚合物化合物之材料並未特別地限制

，只要其為具有乙烯雙鍵之可聚合化合物（單體），然而聚合物化合物較佳為一種其中酸解離保護基因酸之作用解離而增加在鹼顯影溶液中溶解度之正型感光性樹脂。因此較佳為聚合物化合物至少具有組成單元(A)，其具有因酸之作用可解離而增加在鹼顯影溶液中溶解度之結構。

具有因酸之作用可解離而增加在鹼顯影溶液中溶解度之結構的組成單元(A)表示習知上通常作為光阻之結構。組成單元(A)可藉由聚合具有因酸之作用可解離而增加在鹼顯影溶液中溶解度之結構的單體，或藉由聚合具有鹼溶性結構之單體，然後以酸解離基保護鹼溶性基而得。

具有因酸之作用可解離而增加在鹼顯影溶液中溶解度之結構的組成單元(A)較佳為至少一種選自以下之組成單元：具有由下式(pI)至(pV)任一所表示含脂環烴部份結構之組成單元、及由下式(II-AB)表示之組成單元。



在式(pI)至(pV)中， $R_{11}$ 表示烷基。

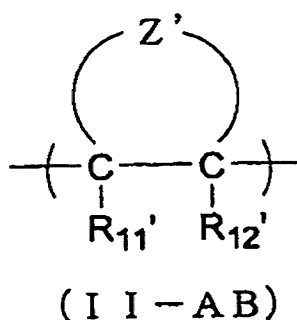
Z表示與碳原子一起形成多環環烷基所需之原子基。

$R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、與 $R_{16}$ 各獨立地表示烷基或環烷基。

$R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、與 $R_{21}$ 各獨立地表示氫原子、烷基或環烷基。

$R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、與 $R_{25}$ 各獨立地表示氫原子、烷基或

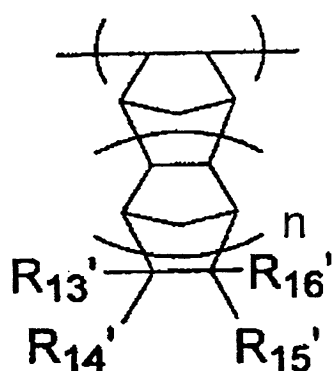
環烷基，及  $R_{23}$  與  $R_{24}$  可彼此鍵結形成環。



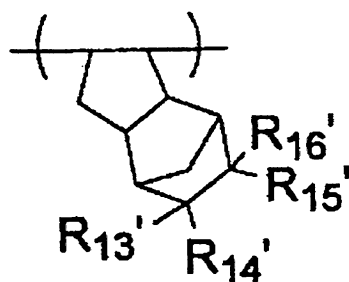
在式 (II-AB) 中， $R_{11}'$  與  $R_{12}'$  各獨立地表示氫原子、氰基、鹵素原子、或烷基。

$Z'$  含兩個鍵結碳原子 (C-C) 且表示形成脂環結構之原子基。

式 (II-AB) 較佳為式 (II-AB1) 或 (II-AB2)。



( I I - AB 1 )



( I I - AB 2 )

在式 (II-AB1) 及 (II-AB2) 中， $R_{13}'$ 、 $R_{14}'$ 、 $R_{15}'$ 、與  $R_{16}'$  各獨立地表示氫原子、鹵素原子、氰基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、因酸之作用可分解之基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{17}'$ 、烷基、或環烷基，而且  $R_{13}'$  至  $R_{16}'$  至少之二可鍵結形成環。

$R_5$  表示烷基、環烷基、或具有內酯結構之基。

$X$  表示氧原子、硫原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ 、或  $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ 。

A' 表示單鍵或二價鍵聯基。

R<sub>17</sub>' 表示 -COOH、-COOR<sub>5</sub>、-CN、羥基、烷氧基、  
-CO-NH-R<sub>6</sub>、-CO-NH-SO<sub>2</sub>-R<sub>6</sub>、或具有內酯結構之基。

R<sub>6</sub> 表示烷基或環烷基。

n 表示 0 或 1。

在式 (pI) 至 (pV) 中，由 R<sub>11</sub> 至 R<sub>25</sub> 表示之烷基較佳為具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或分枝烷基。

由 R<sub>12</sub> 至 R<sub>25</sub> 表示之環烷基或由 Z 與碳原子形成之環烷基可為單環或多環。特別地，其可例示具有 5 個或更多碳原子之單環、二環、三環、或四環結構之基。這些環烷基之碳原子數量較佳為 6 至 30 個，而且特佳為 7 至 25 個。

至於較佳環烷基，其可例示金剛烷基、降金剛烷基、十氫萘殘基、三環癸基、四環十二碳基、降蒎烷基、雪松醇基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、與環十二碳基。更佳環烷基為金剛烷基、降蒎烷基、環己基、環戊基、四環十二碳基、與三環癸基。

這些烷基與環烷基可進一步含取代基。

至於烷基與環烷基之取代基，其可例示烷基（具有 1 至 4 個碳原子）、鹵素原子、羥基、烷氧基（具有 1 至 4 個碳原子）、羧基、與烷氧基羰基（具有 2 至 6 個碳原子）。至於這些烷基、烷氧基與烷氧基羰基可進一步具有之取代基，其可例示羥基、鹵素原子與烷氧基。

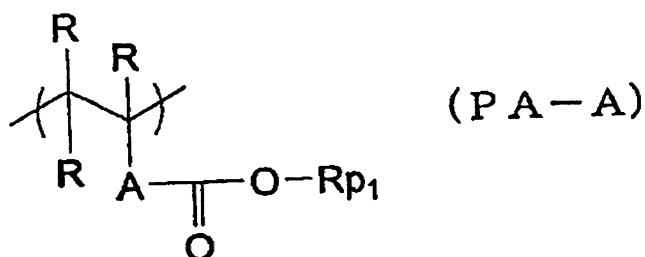
在式 (pI) 至 (pV) 中，其較佳為 R<sub>11</sub>、或 R<sub>12</sub> 至 R<sub>14</sub> 至少之一、或 R<sub>16</sub>、或 R<sub>19</sub> 與 R<sub>21</sub> 至少之一、或 R<sub>22</sub> 與 R<sub>25</sub> 至少

之一表示甲基。

以上樹脂中由式 (pI) 至 (pV) 表示之結構可用於保護鹼溶性基。至於鹼溶性基，其可例示此技術領域已知之各種基。

特別地，其例示如羧酸基、磺酸基、酚基、與硫醇基之氫原子經由式 (pI) 至 (pV) 任一表示之結構取代之結構，而且較佳地例示羧酸基與磺酸基之氫原子經由式 (pI) 至 (pV) 任一表示之結構取代之結構。

至於具有以由式 (pI) 至 (pV) 任一表示之結構保護之鹼溶性基的組成單元，其較佳為由下式 (pA-A) 表示之組成單元。



在式 (pA-A) 中，R 表示氫原子、鹵素原子、或具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或分枝烷基。多個 R 可為相同或不同。

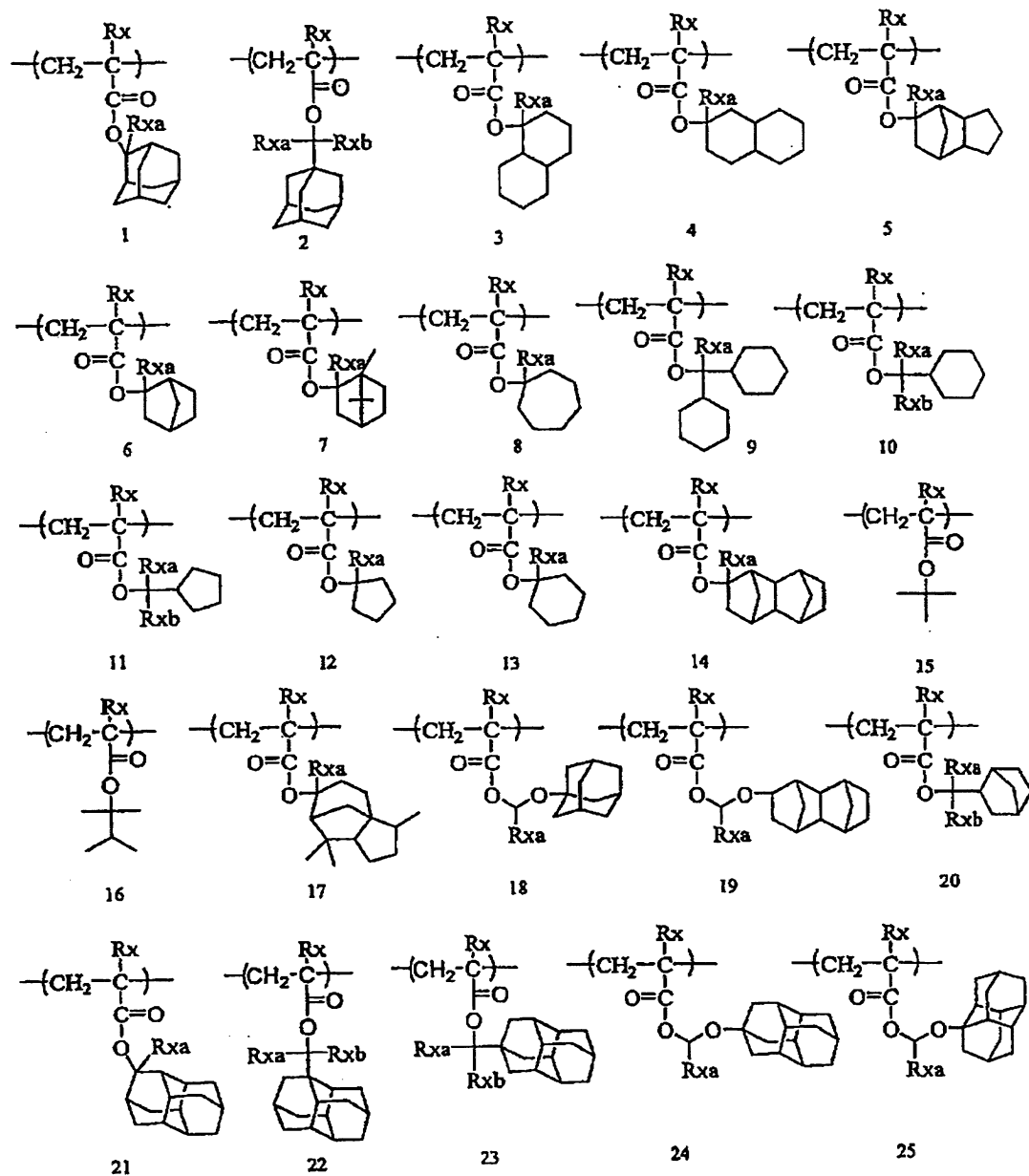
A 表示單鍵、或包括二或更多種選自單鍵、伸烷基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、胺基甲酸酯基、與脲基之基的組合，而且較佳為單鍵。

$R_{p1}$  表示由式 (pI) 至 (pV) 任一表示之基。

由式 (pA-A) 表示之組成單元較佳為 (甲基) 丙烯酸-2-烷基-2-金剛烷酯或 (甲基) 丙烯酸二烷基 (1-金剛烷基) 甲酯之組成單元。

以下顯示由式 (pA-A) 表示之組成單元的指定實例，但是本發明不受這些化合物限制。

(在式中， $R_x$  表示 H、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 、或  $CH_2OH$ ，及  $R_{xa}$  與  $R_{xb}$  各表示具有 1 至 4 個碳原子之烷基。)



至於式 (II-AB) 中由  $R_{11}'$  與  $R_{12}'$  表示之鹵素原子，其例示氯原子、溴原子、氟原子、與碘原子。

至於由  $R_{11}'$  與  $R_{12}'$  表示之烷基，其例示具有 1 至 10 個碳原子之直鏈或分枝烷基。

用於形成由  $Z'$  表示之脂環結構的原子基為一種在樹脂中形成可具有取代基之脂環烴的組成單元之原子基，而且特佳為一種形成用於形成橋接脂環烴組成單元之橋接脂環結構的原子基。

至於所形成脂環烴之骨架，其例示與由式 (pI) 至 (pV) 中  $R_{12}$  至  $R_{25}$  表示之相同環烷基。

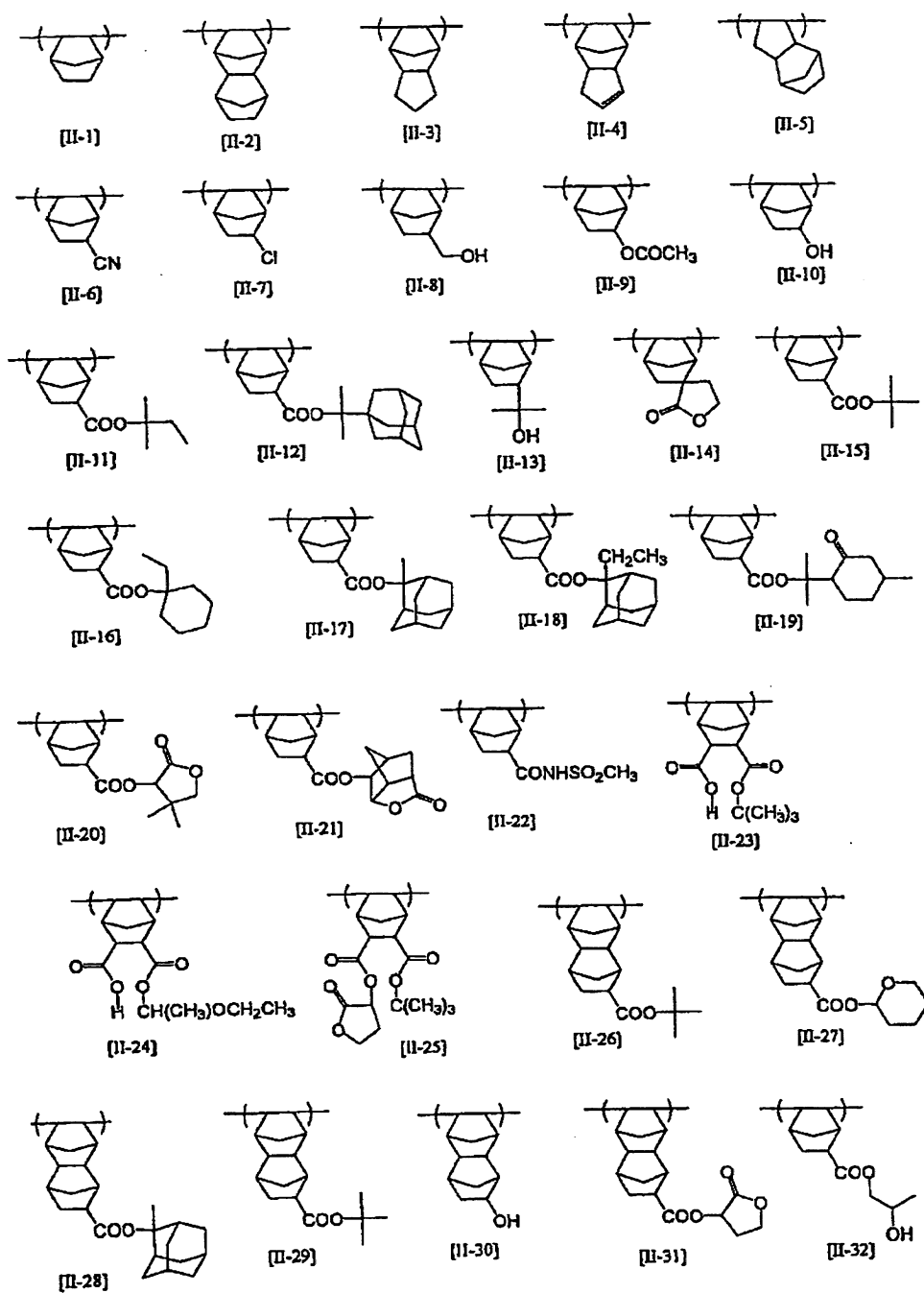
脂環烴之骨架可具有取代基，而且至於此取代基，其可例示由式 (II-AB1) 及 (II-AB2) 中  $R_{13}'$  至  $R_{16}'$  表示之基。

在本發明之聚合物化合物中，因酸之作用可分解之基可含至少一種以下之組成單元：具有由式 (pI) 至 (pV) 任一所表示含脂環烴部份結構之組成單元、由式 (II-AB) 表示之組成單元、及後述共聚合成分之組成單元。

酸可分解組成單元可僅使用一種，但是其較佳為組合使用二或更多種酸脫附基之碳原子數量不同之酸可分解組成單元，藉此改良解析度與曝光能力之平衡。

式 (II-AB1) 或 (II-AB2) 中  $R_{13}'$  至  $R_{16}'$  之各取代基亦可作為形成脂環結構之原子基、或形成式 (II-AB) 中橋接脂環結構之原子基  $Z'$  的取代基。

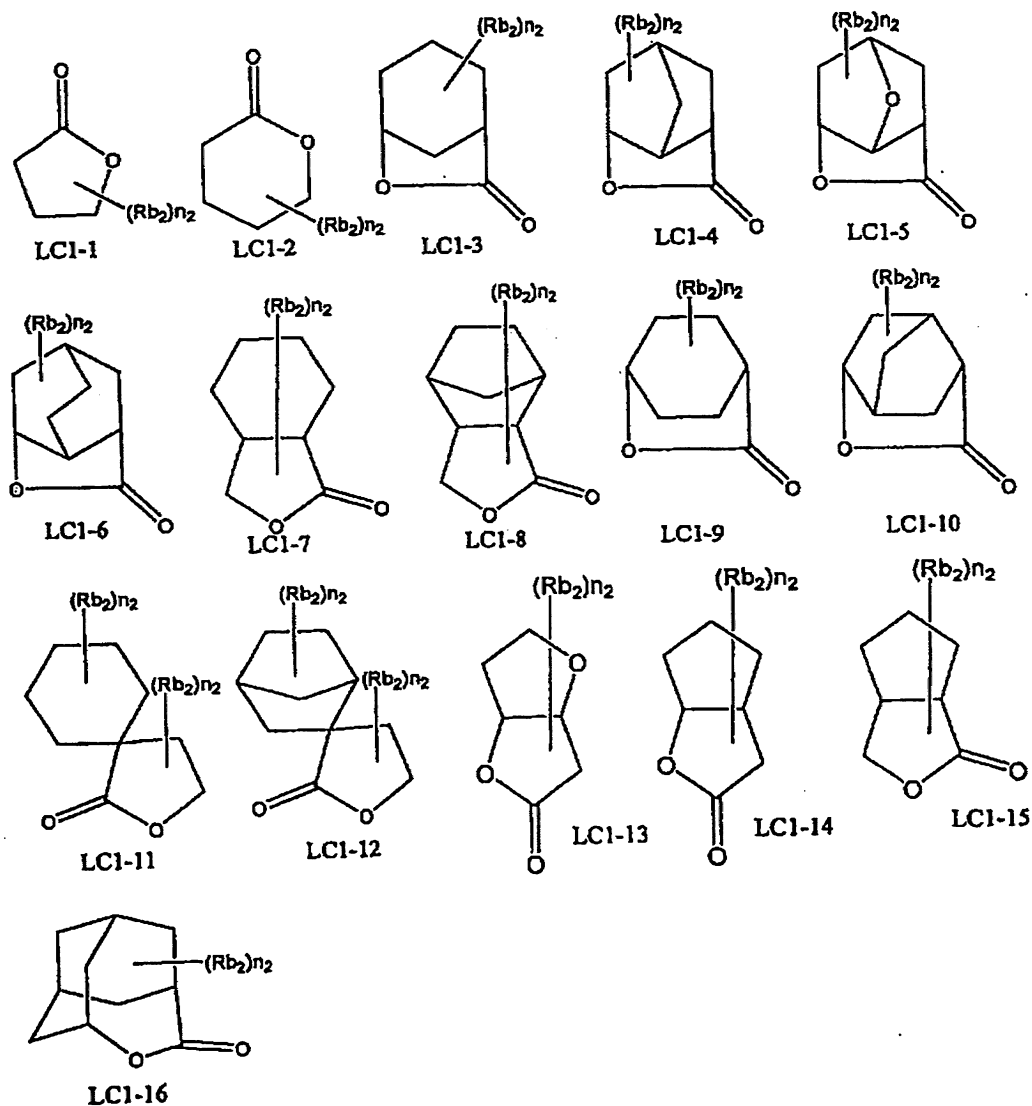
以下顯示由式 (II-AB1) 或 (II-AB2) 表示之組成單元的指定實例，但是本發明不受這些指定實例限制。





組成單元(A)較佳為一種具有單環脂環烴基之組成單元。

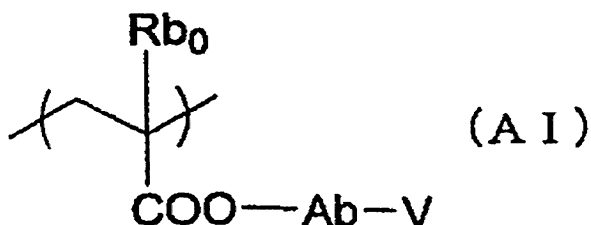
較佳為依照本發明之製法製造之聚合物化合物具有內酯基。至於內酯基，其可使用任何具有內酯結構之基，但是較佳為具有5-至7-員環內酯結構之基，而且較佳為具有5-至7-員環內酯結構以形成雙環結構或螺結構之形式與其他環結構縮合之基。其更佳為具有具由下式(LC1-1)至(LC1-16)任一所表示內酯結構之基的組成單元。具有內酯結構之基可直接鍵結組成單元之主鏈。較佳內酯結構為(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、及(LC1-14)。藉由使用指定內酯結構，線邊緣粗度及顯影缺陷較佳。



內酯結構部份可含或不含取代基  $(Rb_2)$ 。至於較佳取代基  $(Rb_2)$ ，其例示具有 1 至 8 個碳原子之烷基、具有 4 至 7 個碳原子之環烷基、具有 1 至 8 個碳原子之烷氧基、具有 1 至 8 個碳原子之烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基、與酸可分解基。 $n_2$  表示 0 至 4 之整數。在  $n_2$  為 2 或更大時，多個  $Rb_2$  可為相同或不同，而且多個  $Rb_2$  可彼此鍵結形成環。

至於具有由式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 任一所表示內酯結構之基的組成單元，其可例示其中  $R_{13}'$  至  $R_{16}'$  至少之一具有由式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 任一表示之基（例如  $-COOR_5$ ）。

之  $R_5$  表示由式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 任一表示之基) 的由式 (II-AB1) 或 (II-AB2) 表示之組成單元、或由下式 (AI) 表示之組成單元。



在式 (AI) 中， $Rb_0$  表示氫原子、鹵素原子、或具有 1 至 4 個碳原子之烷基。至於由  $Rb_0$  表示之烷基可具有之較佳取代基，其例示羥基與鹵素原子。至於由  $Rb_0$  表示之鹵素原子，其可例示氟原子、氯原子、溴原子、與碘原子。 $Rb_0$  較佳為表示氫原子或甲基。

$Ab$  表示單鍵、伸烷基、具有單環或多環脂環烴結構之二價鍵聯基、醚基、酯基、羧基、或由這些基組合組成之鍵聯基。 $Ab$  較佳為表示單鍵或由  $-Ab_1-CO_2-$  表示之鍵聯基。 $Ab_1$  表示直鏈或分枝伸烷基、或單環或多環伸烷基，而且較佳為亞甲基、伸乙基、環伸己基、伸金剛烷基、或伸降莖烷基。

$V$  表示由通式 (LC1-1) 至 (LC1-16) 任一表示之基。

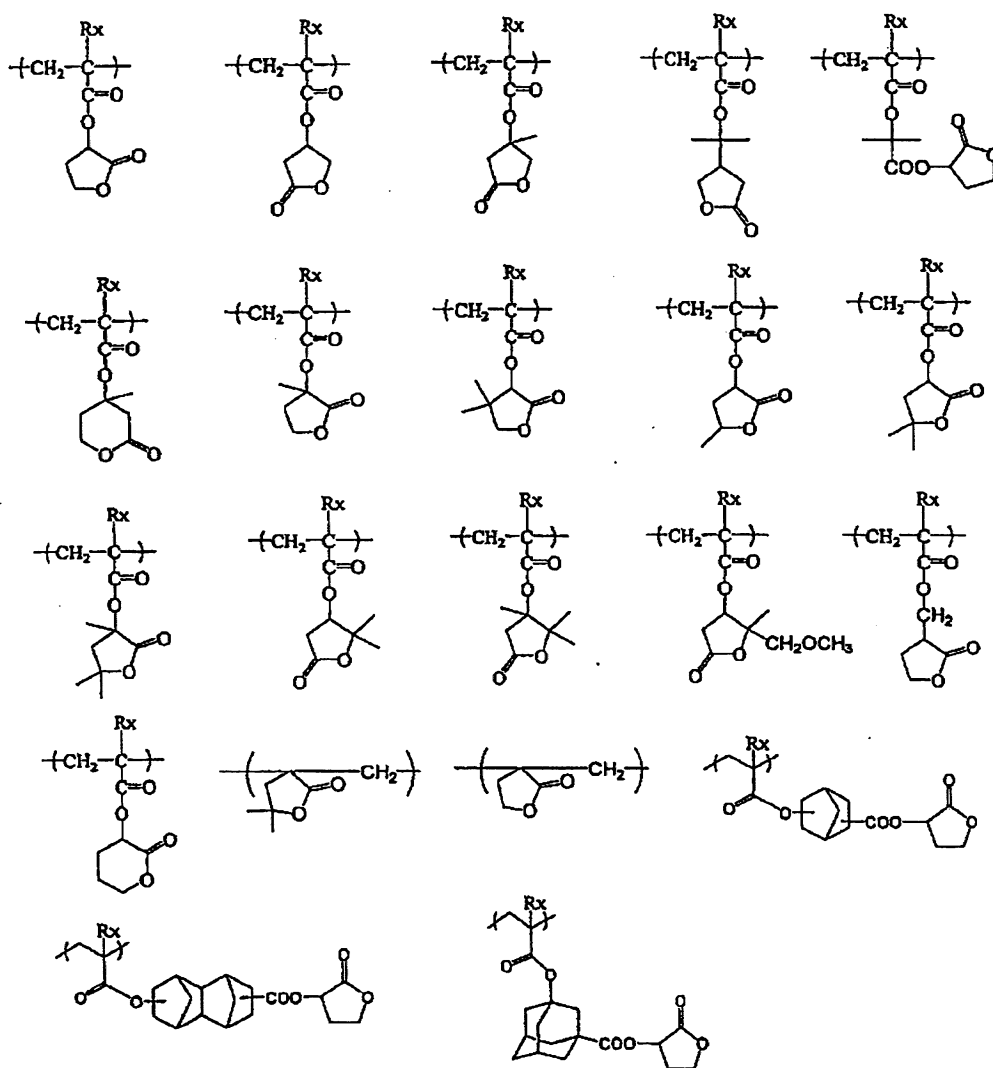
具有內酯結構之組成單元通常具有光學異構物，而且其可使用任何光學異構物。一種光學異構物可單獨使用，或者多種光學異構物可如混合物而使用。在主要使用一種光學異構物時，光學異構物之光學純度 (ee) 較佳為 90 或更大，而且更佳為 95 或更大。

具有內酯結構之組成單元的含量按聚合物中全部組成

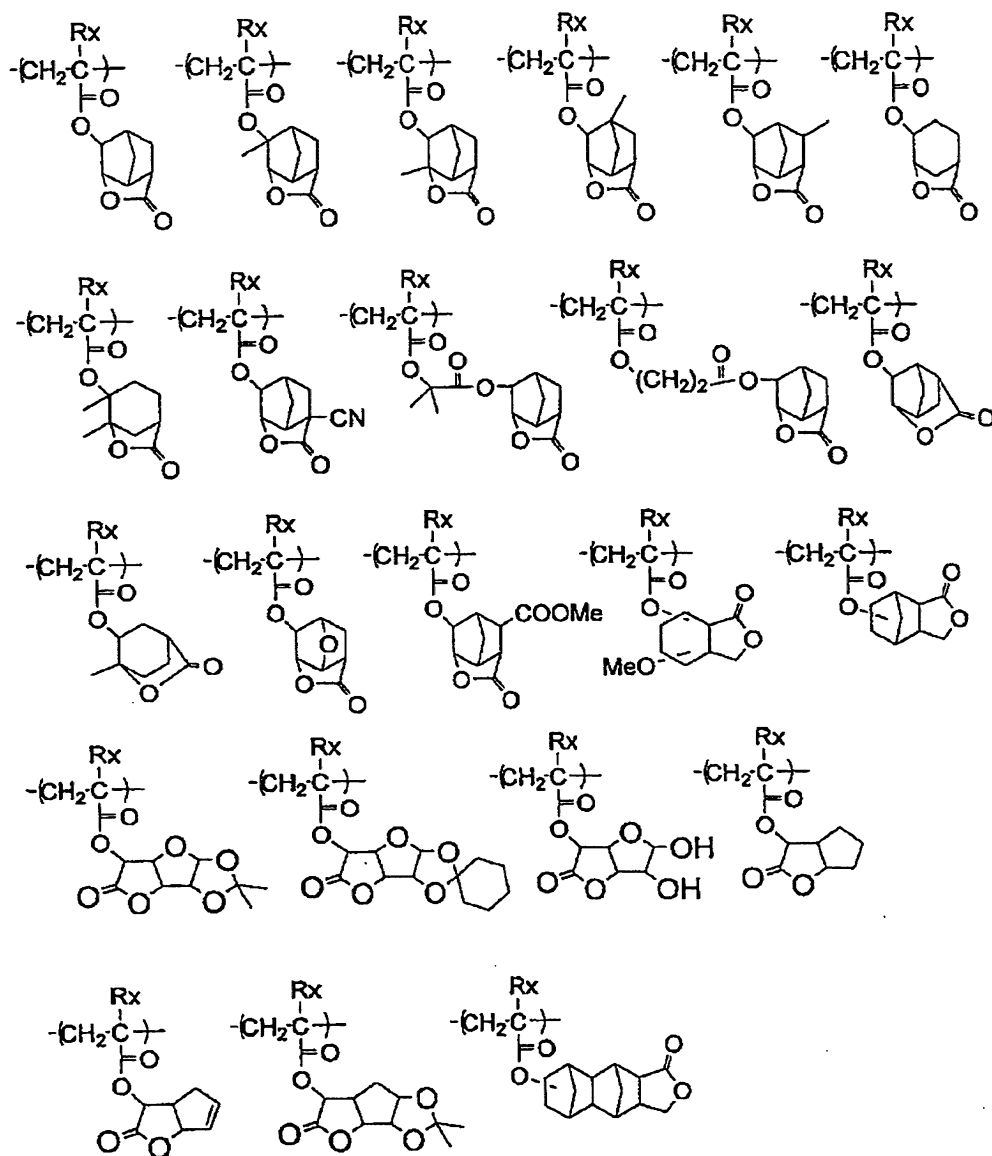
單元計較佳為 15 至 60 莫耳%，更佳為 20 至 50 莫耳%，而且仍更佳為 30 至 50 莫耳%。

以下顯示具有具內酯結構之基的組成單元之指定實例，但是本發明不受其限制。

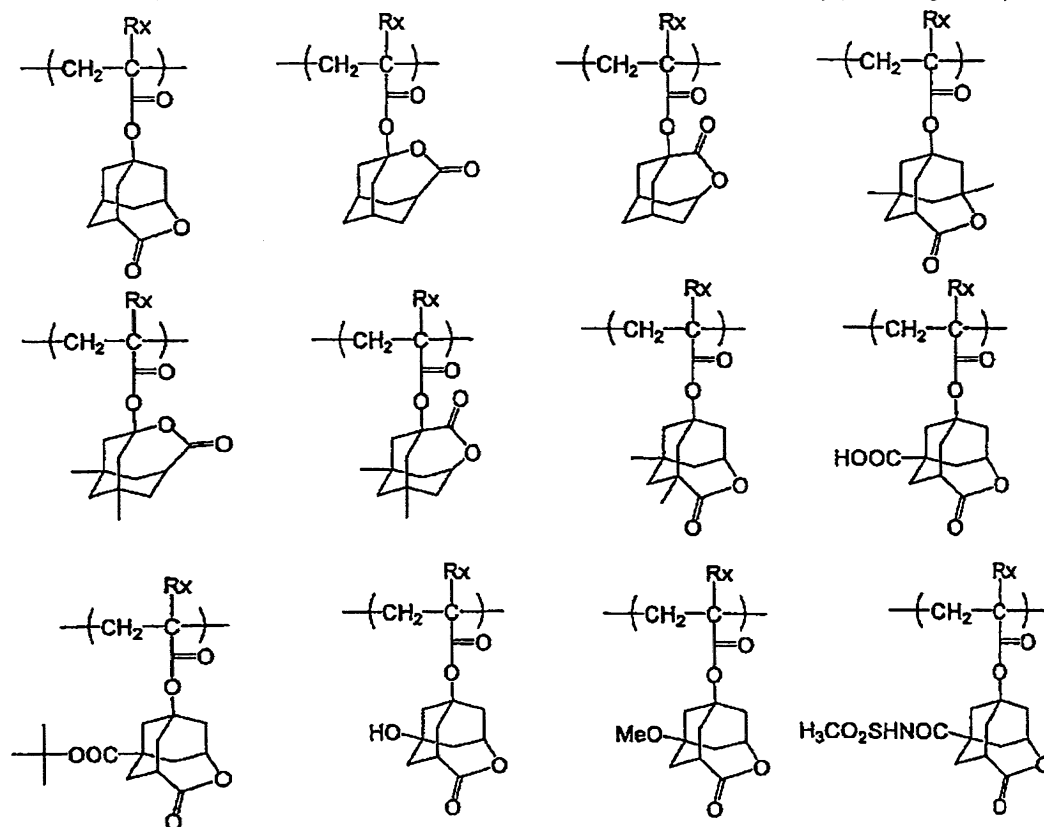
(在式中， $R_x$  表示 H、 $CH_3$ 、 $CH_2OH$ 、或  $CF_3$ 。)



( 在式中，Rx 表示 H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、或 CF<sub>3</sub>。 )

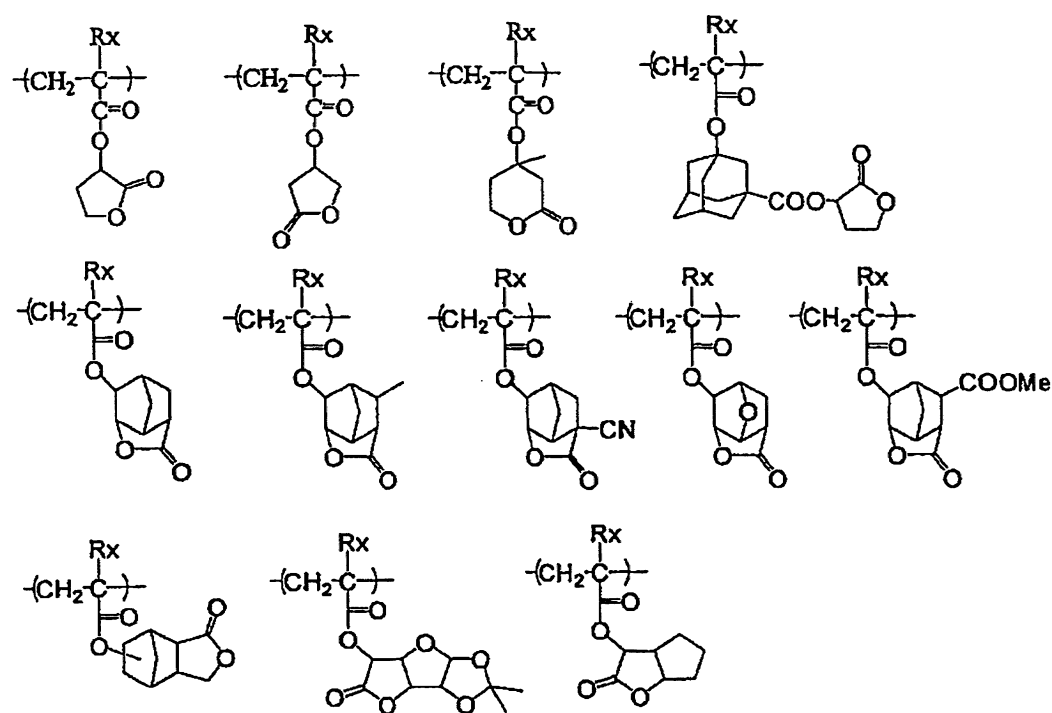


(在式中，Rx 表示 H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、或 CF<sub>3</sub>。)

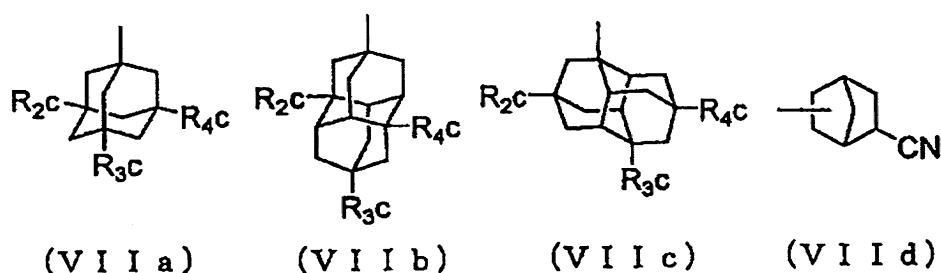


至於具有內酯基之特佳組成單元，其例示以下之組成單元。藉由選擇最適組成單元，圖案外形及聚焦與折射依附性較佳。

(在式中，Rx 表示 H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、或 CF<sub>3</sub>。)

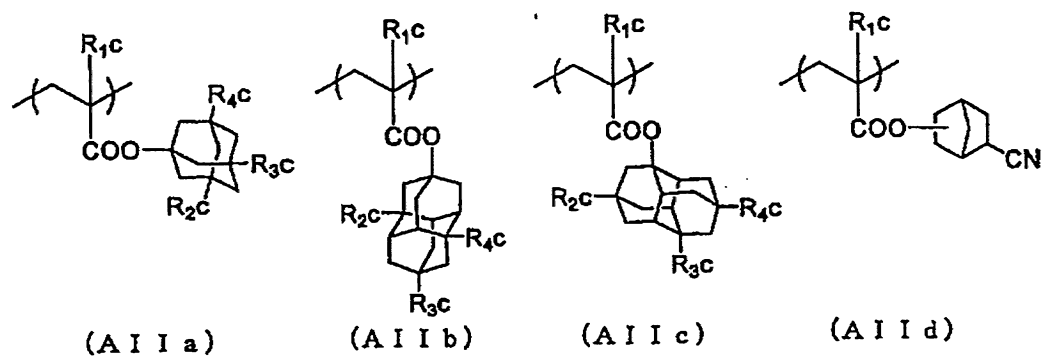


較佳為依照本發明之製法製造之聚合物化合物具有一種具有經極性基取代脂環烴結構之組成單元，藉此改良對基板之黏附性及顯影溶液親和力。至於經極性基取代脂環烴結構之脂環烴結構，其較佳為金剛烷基、二金剛烷基與降莖烷基。至於極性基，其較佳為羥基與氰基。至於經極性基取代脂環烴結構，其較佳為由下式(VIIa)至(VII d)任一表示之部份結構。



在式(VIIa)至(VIIc)中， $R_{2c}$ 、 $R_{3c}$ 與 $R_{4c}$ 各獨立地表示氫原子、羥基或氰基，其條件為 $R_{2c}$ 、 $R_{3c}$ 與 $R_{4c}$ 至少之一表示羥基或氰基。其較佳為 $R_{2c}$ 、 $R_{3c}$ 與 $R_{4c}$ 之一或二表示羥基，而且其餘表示氫原子。在式(VIIa)中更佳為 $R_{2c}$ 、 $R_{3c}$ 與 $R_{4c}$ 之二表示羥基，而且其餘表示氫原子。

至於具有由式(VIIa)至(VII d)任一表示之基的組成單元，其可例示一種其中 $R_{13}'$ 至 $R_{16}'$ 至少之一具有由式(VII)表示之基(例如 $-\text{COOR}_5$ 之 $R_5$ 表示由式(VIIa)至(VII d)任一表示之基)的由式(II-AB1)或式(II-AB2)表示之組成單元、或由下式(AIIa)至(AII d)任一表示之組成單元。

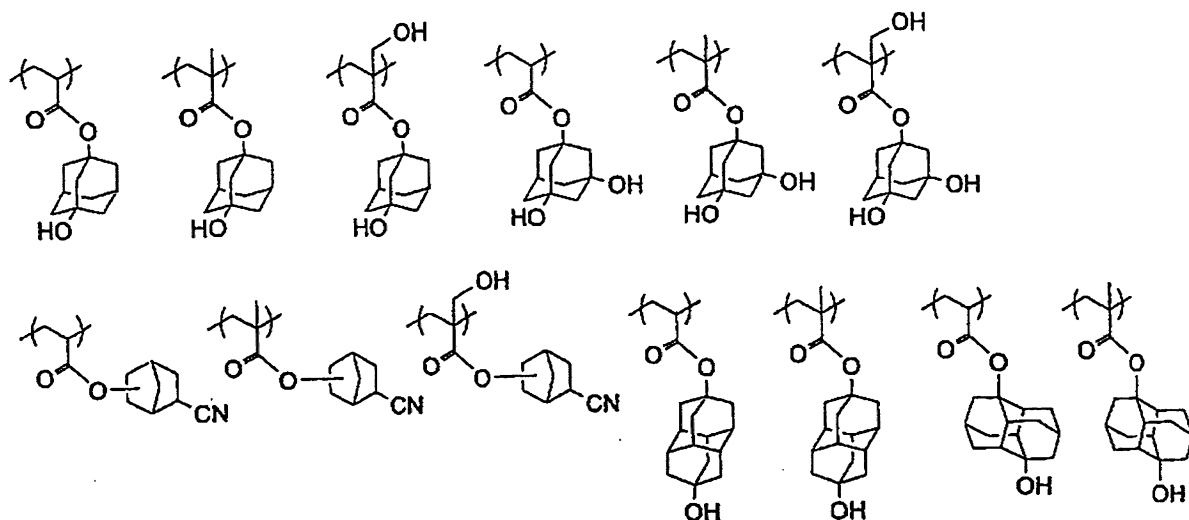


在式(AIIa)至(AII d)中， $R_{1c}$ 表示氫原子、甲基、三氟甲基、或羥甲基。

$R_{2c}$ 、 $R_{3c}$ 與 $R_{4c}$ 各獨立地表示氫原子、羥基或氰基，其條件為 $R_{2c}$ 、 $R_{3c}$ 與 $R_{4c}$ 至少之一表示羥基或氰基。 $R_{2c}$ 、 $R_{3c}$ 與 $R_{4c}$ 具有如式(VIIa)至(VIIc)中 $R_{2c}$ 、 $R_{3c}$ 與 $R_{4c}$ 之相同意義。

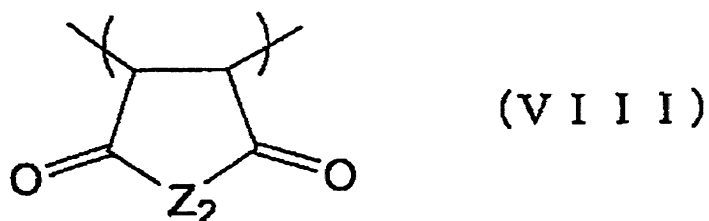
具有經極性基取代脂環烴結構之組成單元的含量按聚合物中全部組成單元計較佳為5至40莫耳%，更佳為5至30莫耳%，而且仍更佳為10至25莫耳%。

以下顯示具有由式(AIIa)至(AIIb)任一所表示結構之組成單元的指定實例，但是本發明不受其限制。



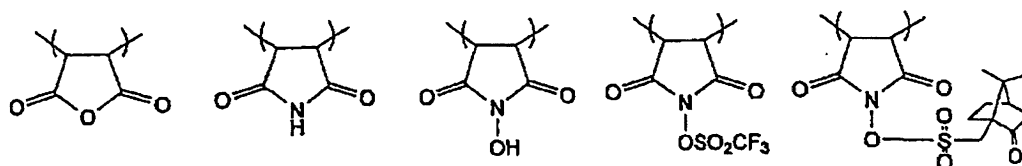


用於本發明之脂環烴為主酸可分解樹脂可含由下式 (VIII) 表示之組成單元：

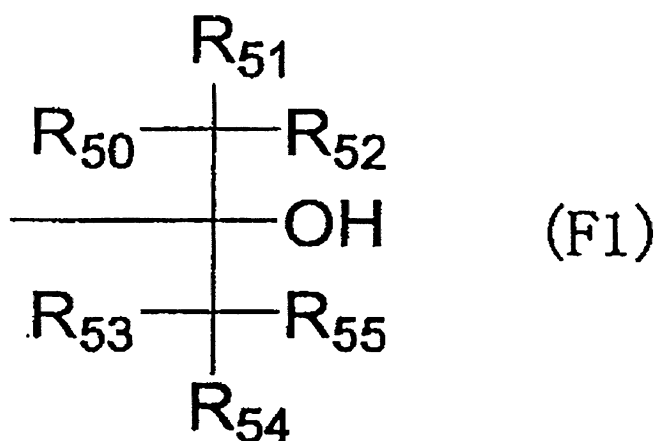


在式 (VIII) 中， $Z_2$  表示  $-O-$  或  $-N(R_{41})-$ 。  $R_{41}$  表示氫原子、羥基、烷基、或  $-O-SO_2-R_{42}$ 。  $R_{42}$  表示烷基、環烷基或樟腦殘基。由  $R_{41}$  與  $R_{42}$  表示之烷基可經鹵素原子（較佳為氟原子）等取代。

至於由式 (VIII) 表示之組成單元的指定實例，其例示以下化合物，但是本發明不受其限制。



較佳為依照本發明之製法製造之聚合物化合物具有一種具有鹼溶性基之組成單元。至於鹼溶性基，其例示羧基、磺醯胺基、磺醯基醯亞胺基、雙磺醯基醯亞胺基、與在  $\alpha$ -位置處經電子吸引基取代之脂族醇（較佳為由下式 (F1) 表示之結構）。更佳為具有具羧基或磺醯胺基之組成單元。



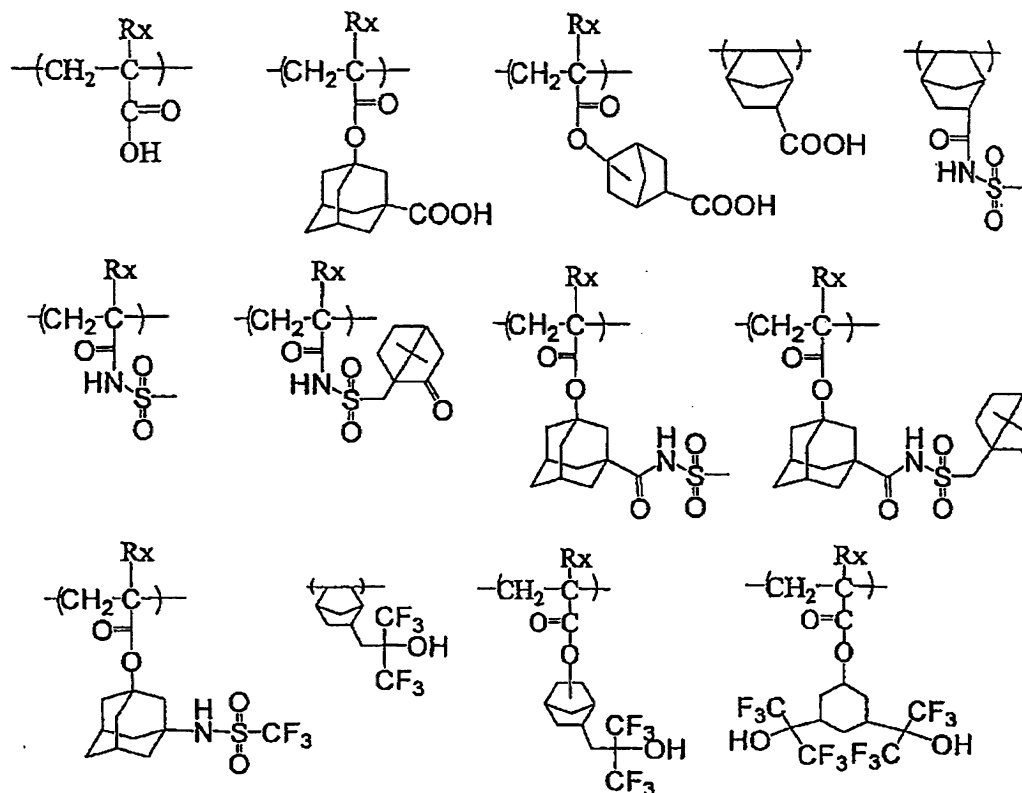
在式 (F1) 中， $R_{50}$ 、 $R_{51}$ 、 $R_{52}$ 、 $R_{53}$ 、 $R_{54}$ 、與  $R_{55}$  各獨立地表示氫原子、氟原子或烷基，其條件為  $R_{50}$  至  $R_{55}$  至少之一為氟原子、或其中至少一個氫原子經氟原子取代之烷基。較佳為全部  $R_{50}$  至  $R_{55}$  均表示氟原子。

藉由具有具鹼溶性基之組成單元，其增強在接觸孔用途之解析度。至於具有鹼溶性基之組成單元，其例示一種將鹼溶性基直接鍵結至樹脂主鏈之組成單元（如丙烯酸或甲基丙烯酸組成單元）、一種將鹼溶性基經鍵聯基鍵結至樹脂主鏈之組成單元、及一種以具有鹼溶性基之聚合引發劑與鏈轉移劑藉聚合將鹼溶性基引入聚合物鏈終端之組成單元。鍵聯基可具有單環或多環烴結構。其特佳為丙烯酸或甲基丙烯酸組成單元。

具有鹼溶性基之組成單元的含量按聚合物中全部組成單元計較佳為 1 至 20 莫耳%，更佳為 3 至 15 莫耳%，而且仍更佳為 5 至 10 莫耳%。

以下顯示具有鹼溶性基之組成單元的指定實例，但是本發明不受其限制。

（在式中， $R_x$  表示 H、 $CH_3$ 、 $CF_3$  或  $CH_2OH$ 。）



依照本發明之製法製造之聚合物化合物可進一步具有一種具有脂環烴結構且不顯示酸分解力之組成單元，藉由含此組成單元，其在浸漬曝光時可減少低分子量成分自光阻膜溶出至浸漬液體中。至於此組成單元，其例示（甲基）丙烯酸-1-金剛烷酯、（甲基）丙烯酸三環癸酯與（甲基）丙烯酸環己酯。

爲了調整乾燥蝕刻抗性、標準顯影溶液之能力、基板黏附性、光阻外形、及光阻之一般必要特性（例如解析度、耐熱性與敏感度）之目的，除了以上之重複結構單元，依照本發明之製法製造之聚合物化合物可含各種重複結構單元。

至於這些重複結構單元，其可例示對應下示單體之重複結構單元，但是本發明不受其限制。

藉由含此各種重複結構單元，其可精密地調整脂環烴

系列酸可分解樹脂需要之性能，特別是以下之性能，即

- (1) 在塗料溶劑中之溶解度，
- (2) 薄膜形成性質（玻璃轉移點），
- (3) 鹼顯影力，
- (4) 薄膜厚度減小（親水性-疏水性性質、鹼溶性基之選擇）
- (5) 未曝光部份對基板之黏附性，及
- (6) 乾燥蝕刻抗性。

此單體之實例包括具有一個可加成聚合不飽和鍵之化合物，其選自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、烯丙基化合物、乙烯醚、乙烯酯等。

除了上述化合物，其可使用可與對應以上各種重複結構單元之單體共聚合之可加成聚合不飽和化合物共聚合。

在依照本發明之製法製造之聚合物化合物中，爲了調整乾燥蝕刻抗性、標準顯影溶液之能力、基板黏附性、光阻外形、及光阻之一般必要特性（例如解析度、耐熱性與敏感度）之目的，其任意地設定各重複結構單元含量之莫耳比例。

至於在依照本發明之製法製造之聚合物化合物的較佳具體實施例，其例示以下。

- (1) 一種含具有由式(pI)至(pV)任一所表示含脂環烴部份結構之組成單元的聚合物化合物（側鏈型），較佳爲一種含具有由式(pI)至(pV)任一所表示結構之（甲基）丙烯酸酯組成單元的聚合物化合物；

(2) 一種具有由式 (II-AB) 表示之組成單元的聚合物化合物 (主鏈型) ; 而且進一步例示以下作為具體實施例 (2):

(3) 一種具有由式 (II-AB) 表示之組成單元、順丁烯二酸酐衍生物組成單元、與 (甲基) 丙烯酸酯組成單元的聚合物化合物 (混成型) 。

在依照本發明之製法製造之聚合物化合物中，具有酸可分解基之組成單元的含量按全部重複結構單元計較佳為 10 至 60 莫耳%，更佳為 20 至 50 莫耳%，仍更佳為 25 至 40 莫耳%。

在依照本發明之製法製造之聚合物化合物中，具有由式 (pI) 至 (pV) 任一所表示含脂環烴部份結構之組成單元的含量按全部重複結構單元計較佳為 20 至 70 莫耳%，更佳為 20 至 50 莫耳%，仍更佳為 25 至 40 莫耳%。

在依照本發明之製法製造之聚合物化合物中，由式 (II-AB) 表示之組成單元的含量按全部重複結構單元計較佳為 10 至 60 莫耳%，更佳為 15 至 55 莫耳%，仍更佳為 20 至 50 莫耳%。

重複結構單元按樹脂中進一步共聚成分之單體計之含量亦可依照所需光阻性能而視情況地設定，而且此含量通常按具有由式 (pI) 至 (pV) 任一所表示含脂環烴部份結構之重複結構單元、與由式 (II-AB) 表示之組成單元的總莫耳數計，較佳為 99 莫耳%或更小，更佳為 90 莫耳%或更小，仍更佳為 80 莫耳%或更小。

在將本發明之組成物用於 ArF 曝光時，由對 ArF 射線之透明性的觀點，其較佳為此樹脂無芳族基。

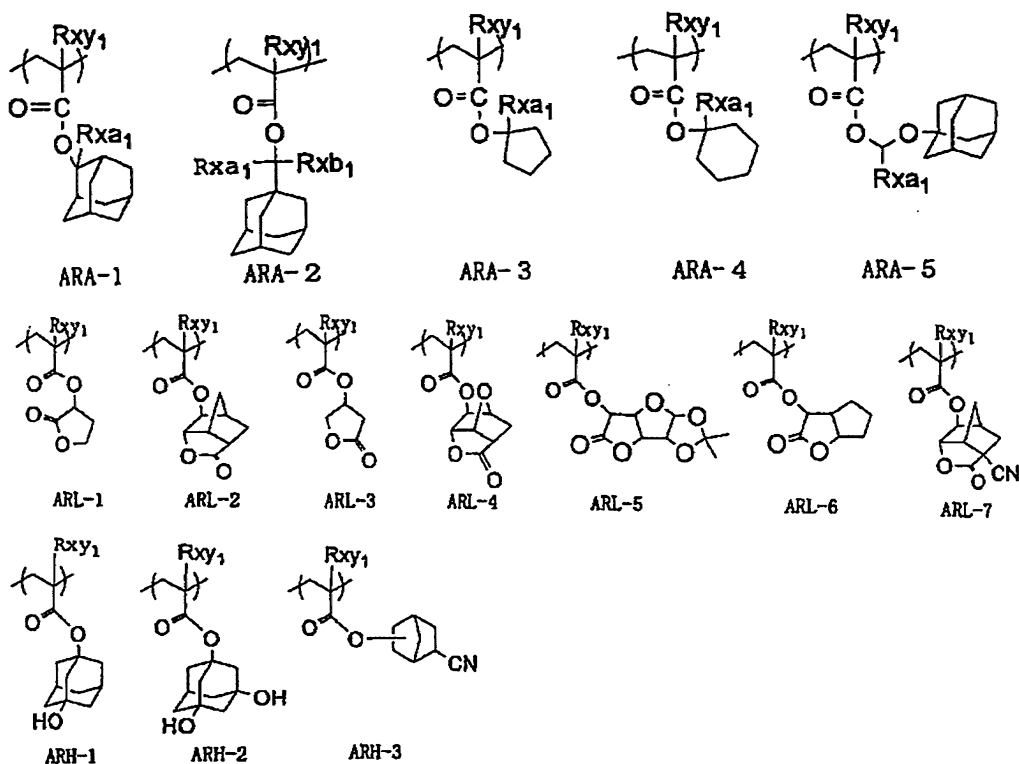
依照本發明之製法製造之聚合物化合物較佳為使得所有組成單元係由（甲基）丙烯酸酯組成單元組成。在此情形，其可使用任何以下之情形，即全部組成單元均由甲基丙烯酸酯組成單元組成之情形、全部組成單元均由丙烯酸酯組成單元組成之情形、及全部組成單元均由甲基丙烯酸酯與丙烯酸酯之混合物組成單元組成之情形，但是較佳為丙烯酸酯組成單元佔全部組成單元之 50 莫耳%或更小。

依照本發明之製法製造之聚合物化合物較佳為一種含 20 至 50 莫耳%之具有由式 (pI) 至 (pV) 任一所表示含脂環烴部份結構的組成單元、20 至 50 莫耳%之具有內酯結構的組成單元、及 5 至 30 莫耳%之具有經極性基取代脂環烴結構的組成單元之共聚物，或一種進一步含 0 至 20 莫耳%之其他組成單元的共聚物。

一種特佳聚合物化合物為一種含 20 至 50 莫耳%之具有由下式 (ARA-1) 至 (ARA-5) 任一所表示酸可分解基的組成單元、20 至 50 莫耳%之具有由下式 (ARL-1) 至 (ARL-6) 任一所表示內酯結構的組成單元、及 5 至 30 莫耳%之具有由下式 (ARH-1) 至 (ARH-3) 任一所表示經極性基取代脂環烴結構的組成單元之共聚物，或一種進一步含 5 至 20 莫耳%之具有羧基的組成單元或由式 (F1) 表示之組成單元、及具有脂環烴結構但不顯示酸分解力之組成單元的共聚物。

在下式中， $R_{xy_1}$  表示氫原子或甲基；及  $R_{xa_1}$  與  $R_{xb_1}$

各表示甲基或乙基。



較佳為依照本發明之製法製造之聚合物化合物具有由上式(1)表示之結構，其中 R<sub>3</sub> 與 R<sub>4</sub> 至少之一表示具有 2 或更多個碳原子之烷基，而且更佳為以上結構具有任何上指定實例(1)至(25)或任何組成單元(ARA-1)至(ARA-5)，其中至少 R<sub>xa</sub> 或 R<sub>xa1</sub>、及 R<sub>xb</sub> 或 R<sub>xb1</sub> 表示甲基，而且仍更佳為具有由上式(1)表示之結構，其中 R<sub>3</sub> 與 R<sub>4</sub> 均表示具有 2 或更多個碳原子之烷基（特別是乙基），及任何指定實例(1)至(25)或任何組成單元(ARA-1)至(ARA-5)，其中 R<sub>xa</sub> 與 R<sub>xa1</sub>、及 R<sub>xb</sub> 與 R<sub>xb1</sub> 均表示甲基。

在以 KrF 準分子雷射光束、電子束、X-射線、或波長為 50 奈米或更小之高能射線（例如 EUV）照射本發明正型光阻組成物時，聚合物化合物較佳為一種具有羥基苯乙炔重複單元之酸可分解樹脂（以下亦稱為「基於羥基苯乙

烯之酸可分解樹脂」)。至於羥基苯乙炔酸可分解樹脂，其較佳地例示一種羥基苯乙炔與以因酸之作用可分離之基保護之羥基苯乙炔的共聚物、一種羥基苯乙炔與(甲基)丙烯酸三級烷酯共聚物、一種羥基苯乙炔、以因酸之作用可分離之基保護之羥基苯乙炔的共聚物、(甲基)丙烯酸三級烷酯的共聚物、一種羥基苯乙炔、以因酸之作用可分離之基保護之羥基苯乙炔的共聚物、與苯乙炔的共聚物、一種羥基苯乙炔、(甲基)丙烯酸三級烷酯、與苯乙炔的共聚物、及一種羥基苯乙炔、以因酸之作用可分離之基保護之羥基苯乙炔的共聚物、(甲基)丙烯酸三級烷酯、與苯乙炔共聚物。

在羥基苯乙炔酸可分解樹脂中，酸可分解基之含量係以  $B/(B+S)$  表示，其取樹脂中酸可分解基之數量作為(B)，及未以因酸之作用可分離之基保護的鹼溶性基之數量作為(S)。酸可分解基之含量較佳為 0.01 至 0.7，更佳為 0.05 至 0.50，而且仍更佳為 0.05 至 0.40。

具有由式(1)表示之結構的聚合物化合物為一種新穎化合物。

具有由式(1)表示之結構的聚合物化合物可依照一般方式(例如自由基聚合)合成。例如至於一般合成方法，其例示一種將單體、由式(2)表示之化合物、與聚合引發劑溶於溶劑中且將溶液加熱以實行聚合之分批聚合法，及一種將含單體、由式(2)表示之化合物、與聚合引發劑之溶液經 1 至 10 小時滴入經加熱溶劑中之滴入聚合法，而且較佳



為滴入聚合。至於反應溶劑，其例示醚，例如四氫呋喃、1,4-二噁烷與二異丙醚，酮，例如甲乙酮與甲基異丁基酮，酯溶劑，例如乙酸乙酯，醯胺溶劑，例如二甲基甲醯胺與二甲基乙醯胺，及後述可溶解本發明組成物之溶劑，例如丙二醇一甲醚乙酸酯、丙二醇一甲醚與環己酮。更佳為在聚合中使用如用於本發明光阻組成物之溶劑的相同溶劑，藉此可限制保存期間之粒子產生。

其較佳為在如氮與氫之惰氣大氣中實行聚合反應。

在反應結束後，將反應產物置入溶劑中，而且如粉末或以固態回收目標聚合物化合物。反應濃度為 5 至 50 質量%，而且較佳為 10 至 30 質量%。反應溫度通常為 10 至 150℃，較佳為 30 至 120℃，而且更佳為 60 至 100℃。

藉 GPC 法按聚苯乙烯換算，本發明聚合物化合物之重量平均分子量較佳為 1,000 至 200,000，更佳為 3,000 至 20,000，而且最佳為 5,000 至 15,000。使重量平均分子量為 1,000 至 200,000 可防止耐熱性及乾燥蝕刻抗性退化，而且可防止由於黏度變太高造成之顯影性質及薄膜形成性質退化。

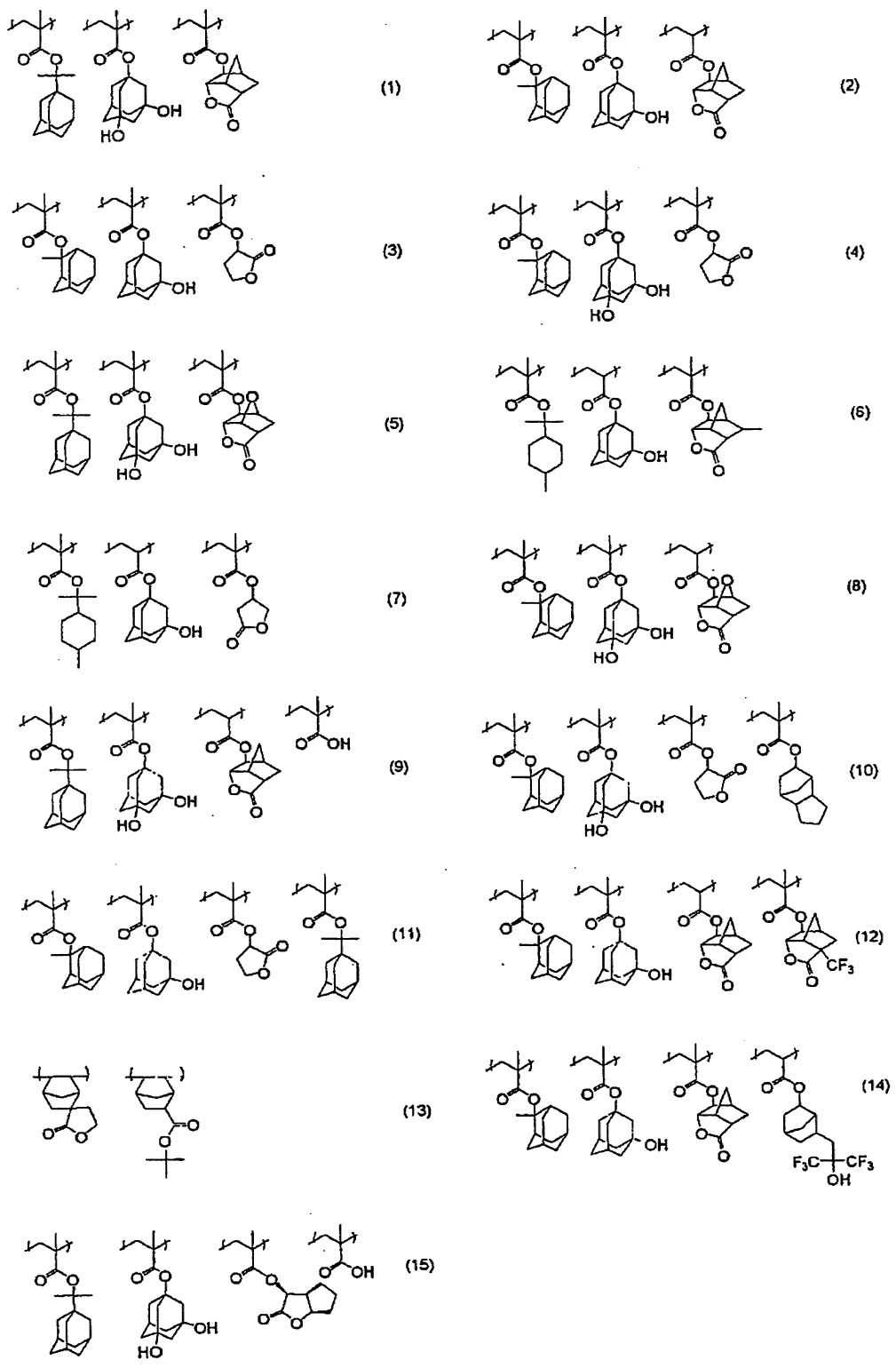
聚合物化合物之分散程度（分子量分布）通常為 1 至 5，較佳為 1 至 3，而且更佳為 1 至 2。分子量分布越小則解析度及光阻形式越優良，而且光阻圖案之側壁越光滑，及粗度性質越優良。

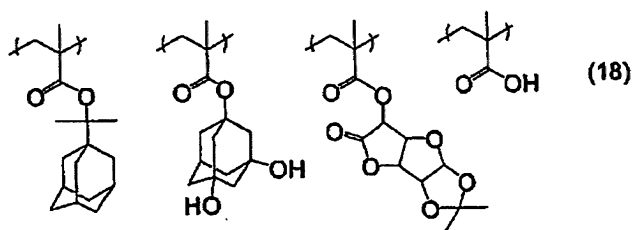
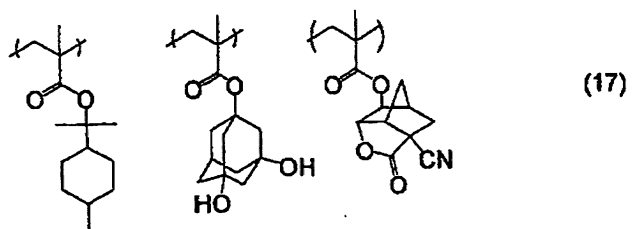
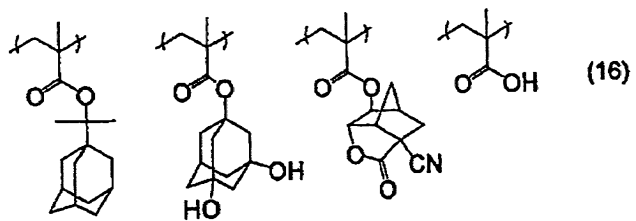
在本發明之正型感光性組成物中，本發明聚合物化合物在組成物中之複合量較佳為全部固體含量之 60 至 99 質

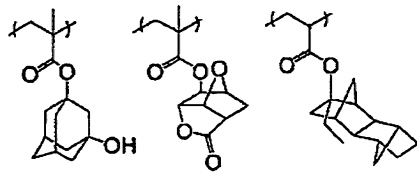
量%，而且更佳為 80 至 98 質量%。

在本發明中，聚合物化合物可僅使用一種，或者二或更多種可組合使用。

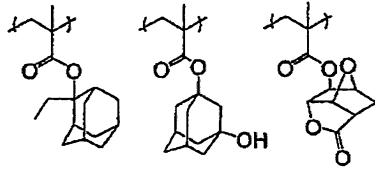
以下顯示本發明聚合物化合物之指定實例，但是本發明不受其限制。



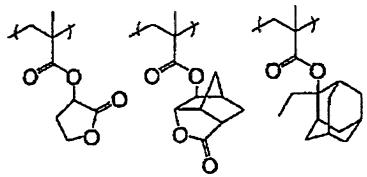




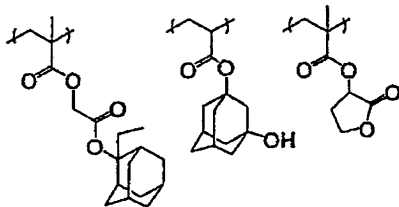
(19)



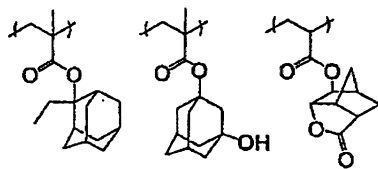
(20)



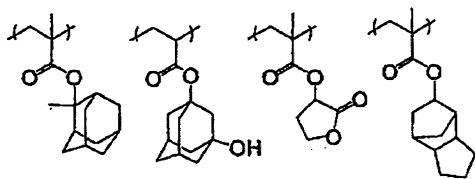
(21)



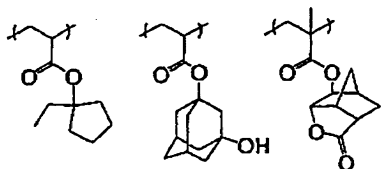
(22)



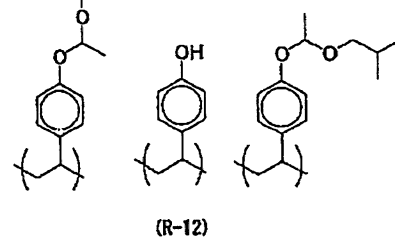
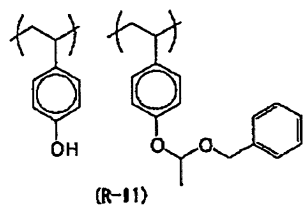
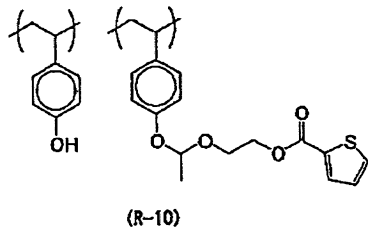
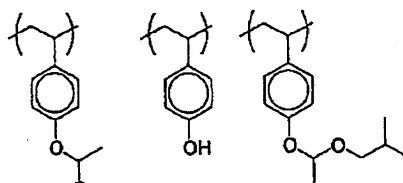
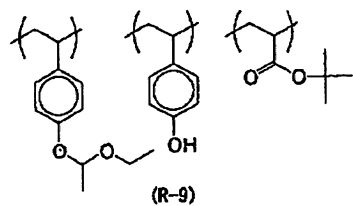
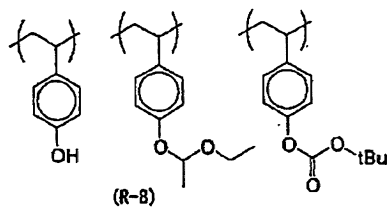
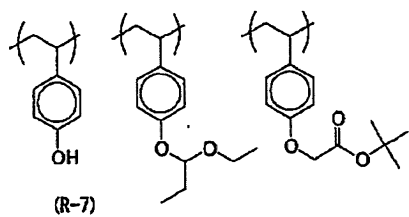
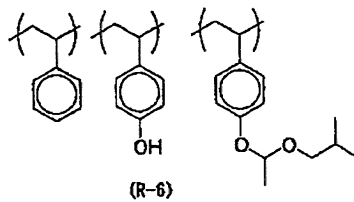
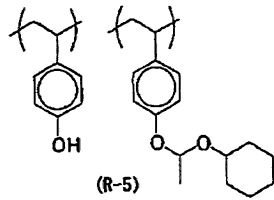
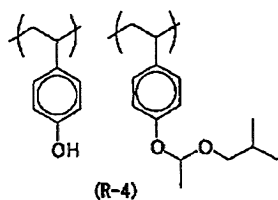
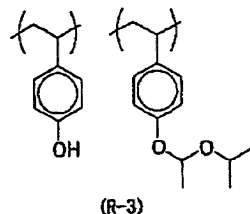
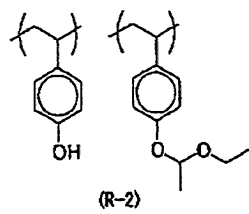
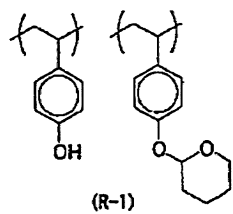
(23)

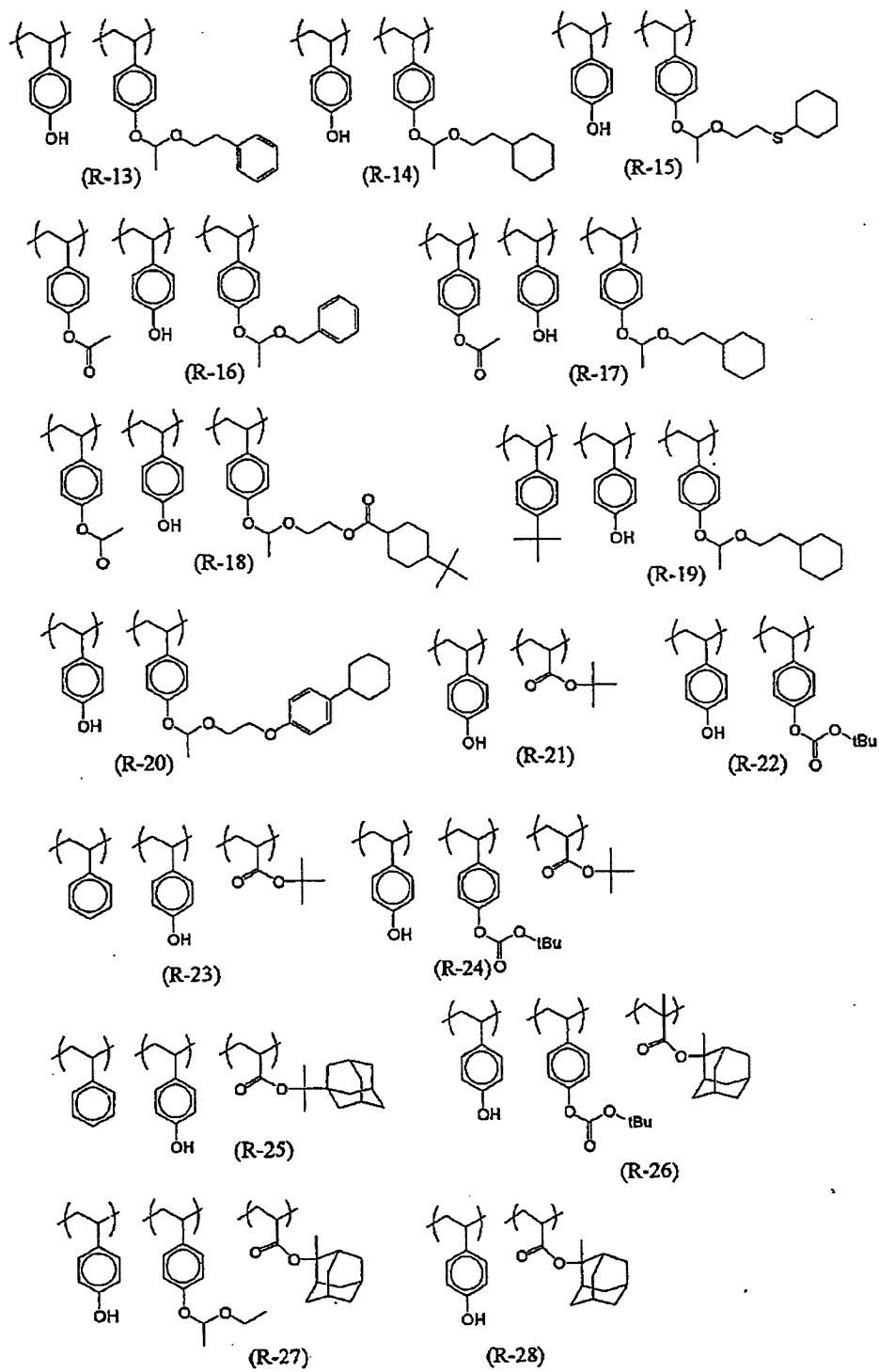


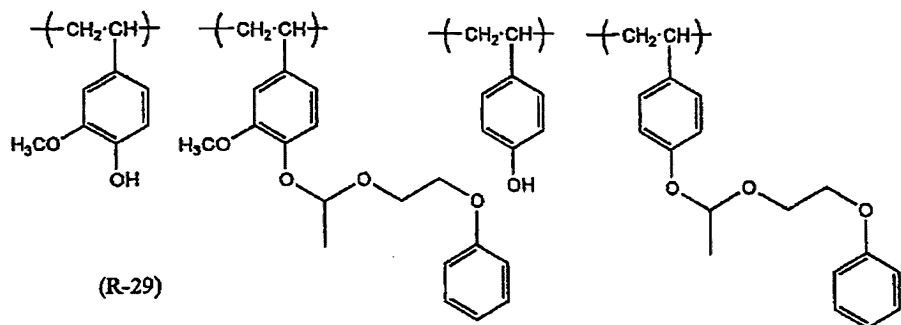
(24)



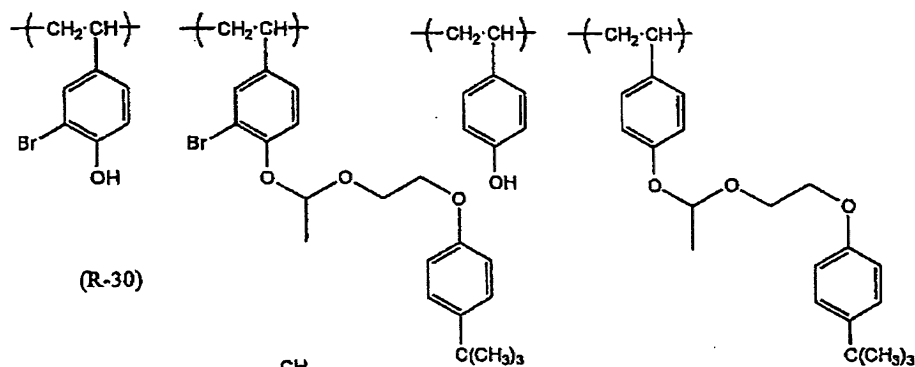
(25)



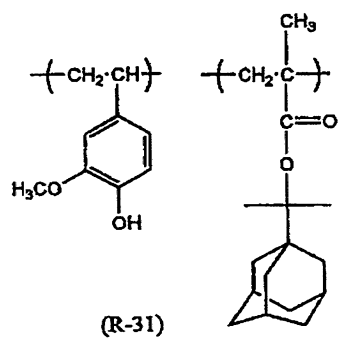




(R-29)

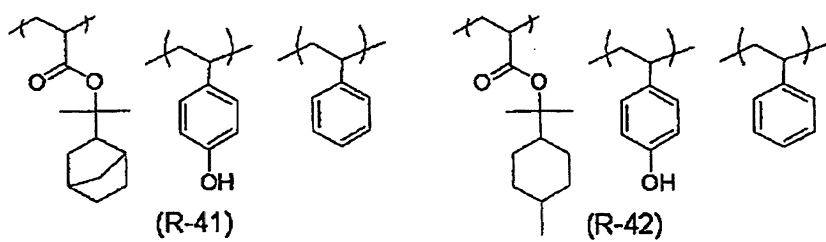
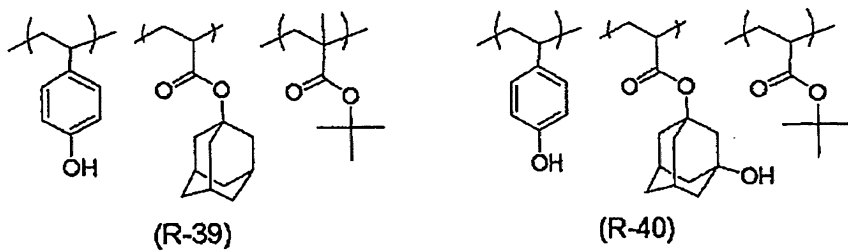
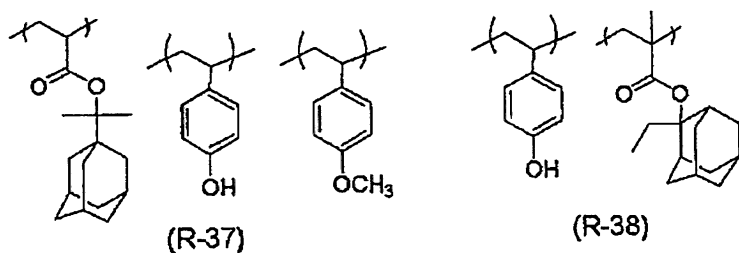
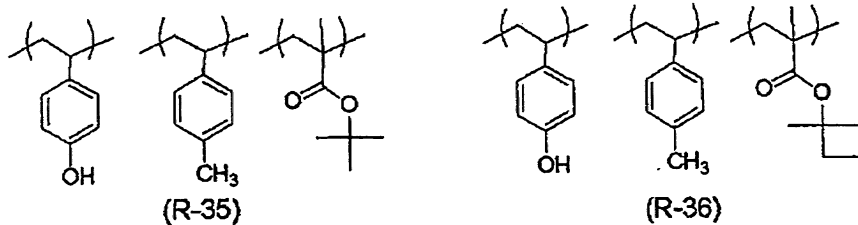
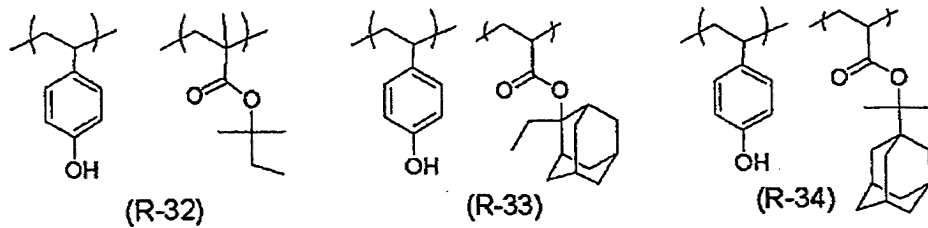


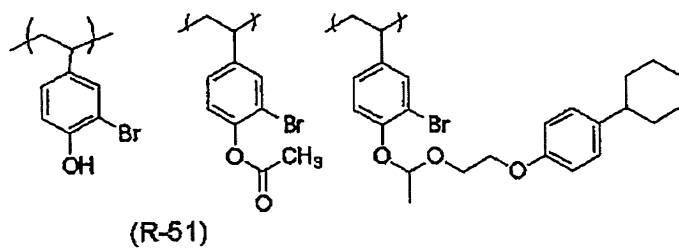
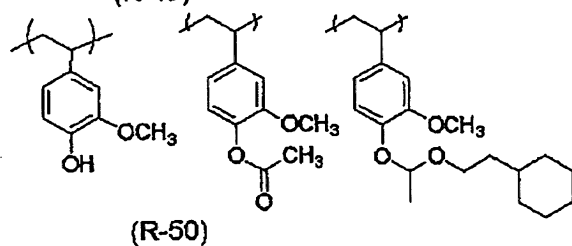
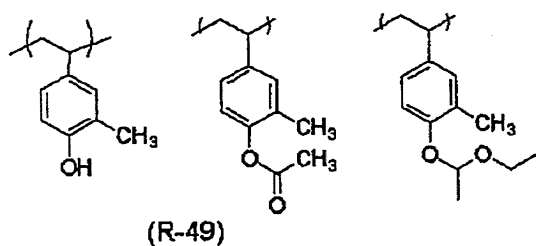
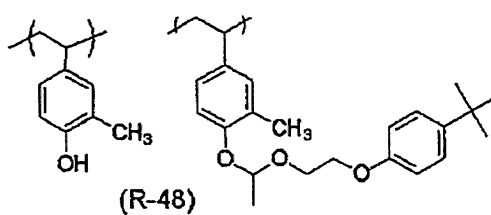
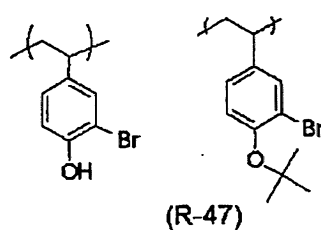
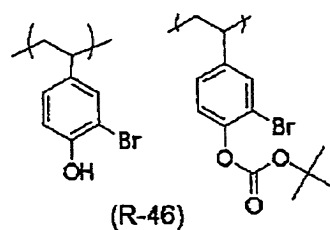
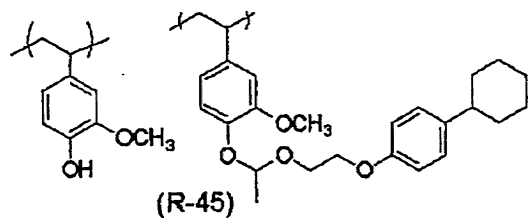
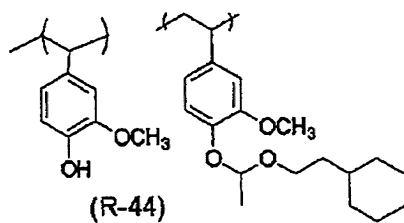
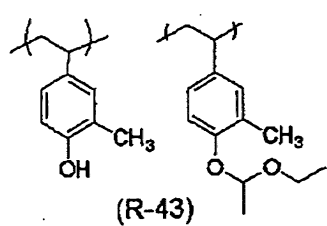
(R-30)

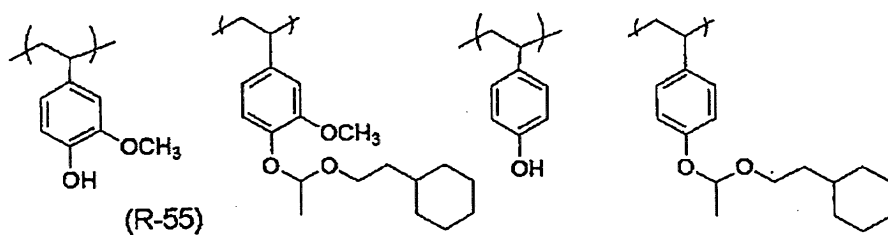
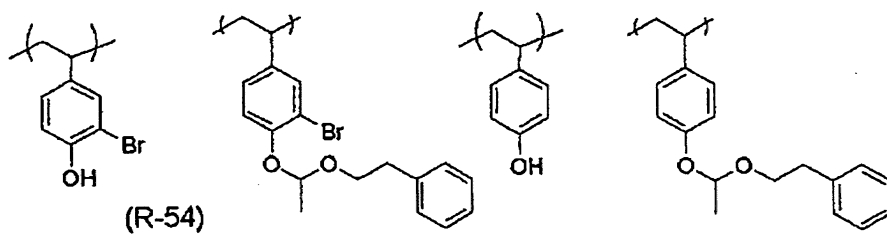
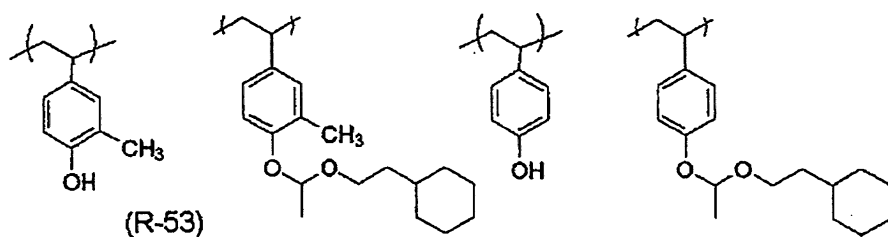
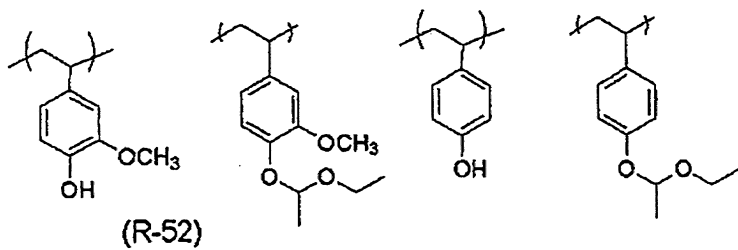


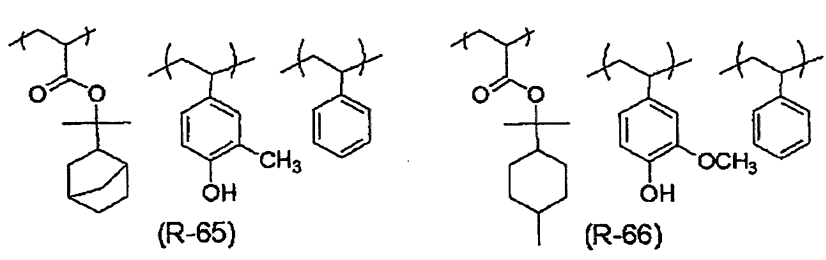
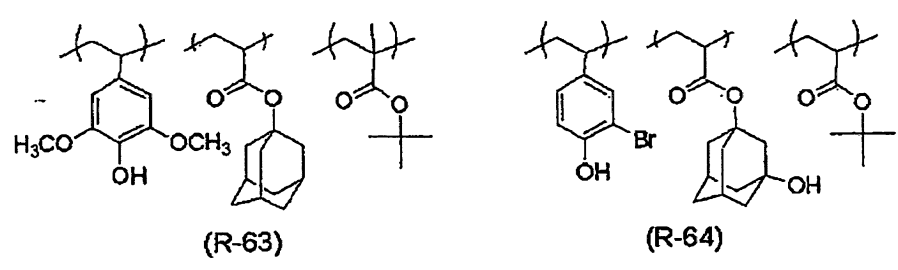
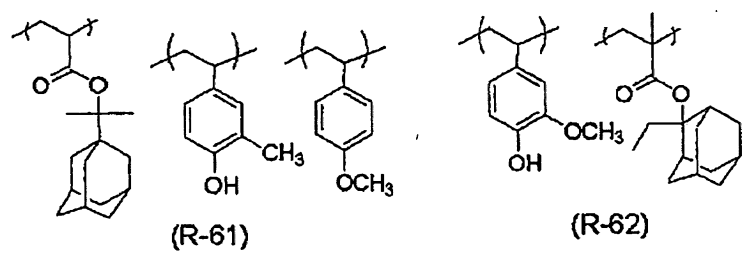
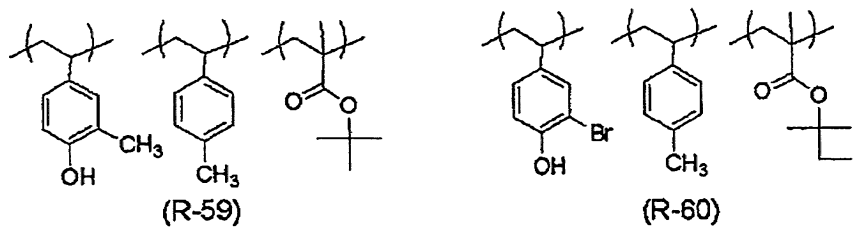
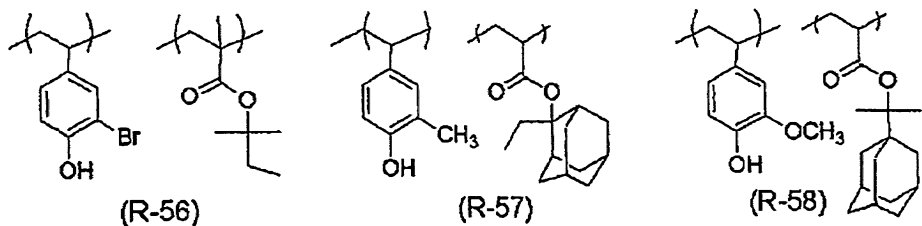
(R-31)

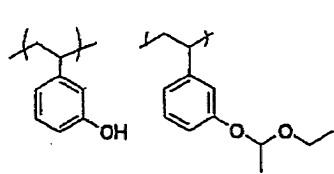




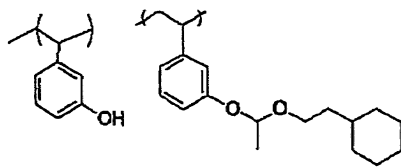




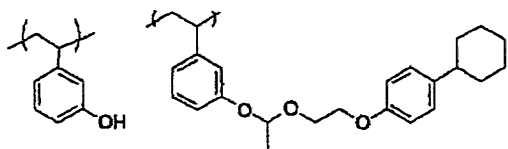




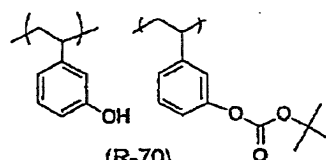
(R-67)



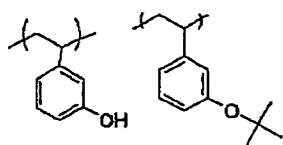
(R-68)



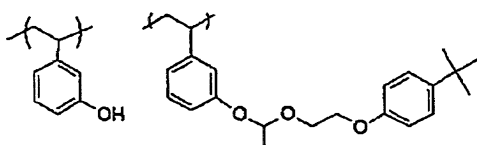
(R-69)



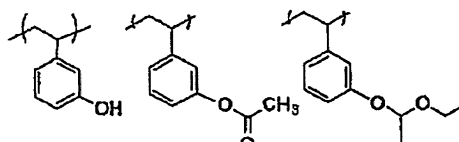
(R-70)



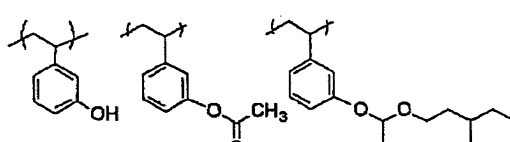
(R-71)



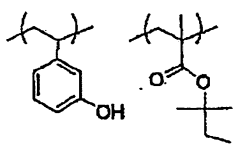
(R-72)



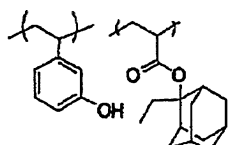
(R-73)



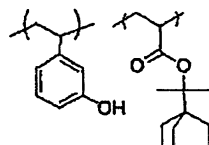
(R-74)



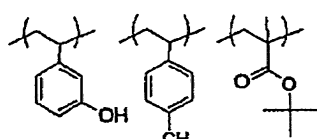
(R-75)



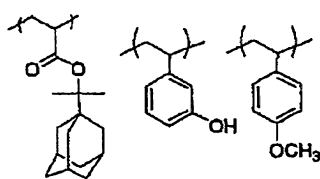
(R-76)



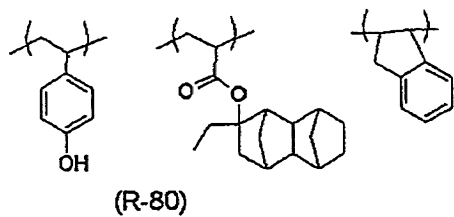
(R-77)



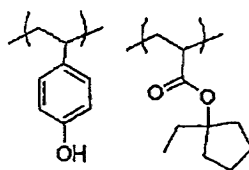
(R-78)



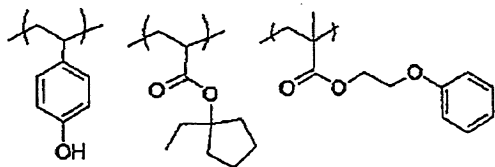
(R-79)



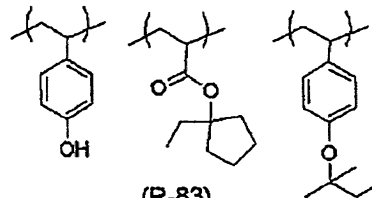
(R-80)



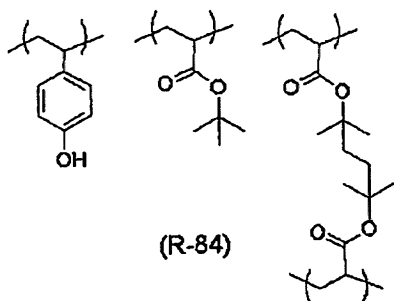
(R-81)



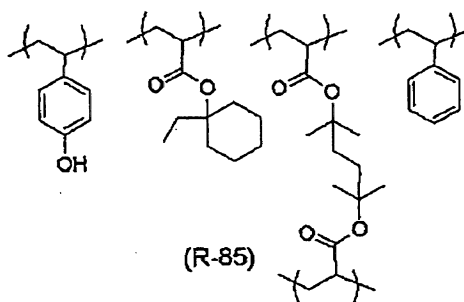
(R-82)



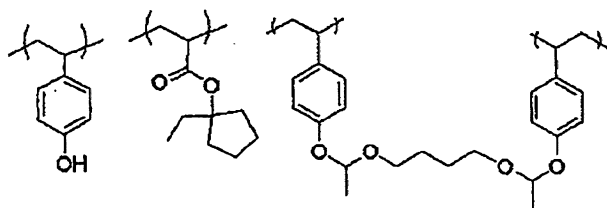
(R-83)



(R-84)



(R-85)



(R-86)

依照本發明之製法製造之聚合物化合物較佳為用於正型感光性組成物。

以下敘述用於正型感光性組成物之本發明聚合物化合物以外之成分。

在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物：

本發明之正型感光性組成物含一種在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物（以下亦稱為「光產酸劑」）。

至於此光產酸劑，其可視情況地選擇及使用光陽離子聚合光引發劑、光自由基聚合光引發劑、染料之光脫色劑與光變色劑、及用於微光阻等之在以光似射線或輻射照射時可產生酸的已知化合物、及這些化合物之混合物。

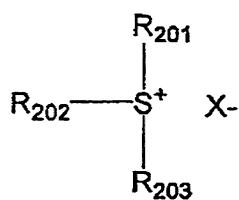
其例示例如重氮鹽、磷鹽、銻鹽、銻鹽、醯亞胺磺酸鹽、肟磺酸鹽、重氮磺、二磺、與鄰硝基苄基磺酸鹽。

此外可使用將在以光似射線或輻射照射時可產生酸之基或化合物引入聚合物主鏈或側鏈中而得之化合物，例如美國專利第 3,849,137 號、德國專利第 3,914,407 號、JP-A-63-26653、JP-A-55-164824、JP-A-62-69263、JP-A-63-146038、JP-A-63-163452、JP-A-62-153853、JP-A-63-146029 號專利等揭示之化合物。

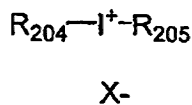
亦可使用如美國專利第 3,779,778 號、歐洲專利第 126,712 號等揭示之因光之作用產生酸的化合物。

在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物中，其可例示由下式 (ZI)、(ZII) 及 (ZIII) 任一表示之化合物作為較

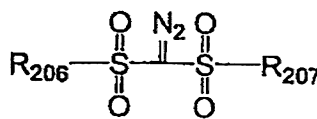
佳化合物。



ZI



ZII

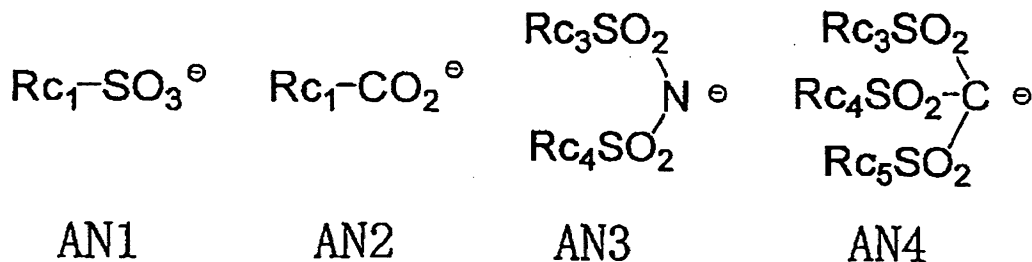


ZIII

在式 (ZI) 中， $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  各獨立地表示有機基。

$X^-$  表示非親核性陰離子，其較佳地例示磺酸陰離子、羧酸陰離子、雙（烷基磺醯基）醯胺陰離子、參（烷基磺醯基）次甲基陰離子、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$  等，而且較佳為具有碳原子之有機陰離子。

至於較佳有機陰離子，其例示由下式 (AN1) 至 (AN4) 任一表示之有機陰離子。



在式 (AN1) 及 (AN2) 中， $R_{c1}$  表示有機基。

至於式 (AN1) 及 (AN2) 中由  $R_{c1}$  表示之有機基，其例示具有 1 至 30 個碳原子之有機基，較佳為烷基、環烷基、芳基，各基可經取代，或者可例示藉由將多個這些基以鍵聯基（如單鍵、 $-O-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_3-$ 、或  $-SO_2N(R_{d1})-$ ）鍵聯而得之基。 $R_{d1}$  表示氫原子或烷基，而且  $R_{d1}$  可與鍵結之烷基、環烷基或芳基一起形成環形結構。

由  $R_{c1}$  表示之更佳有機基為 1-位置處經氟原子或氟烷基取代之烷基、及經氟原子或氟烷基取代之苯基。因氟原



子或氟烷基之存在，以光照射產生之酸的酸性增加而增強敏感度。在  $Rc_1$  具有 5 個或更多碳原子時，其較佳為至少一個碳原子具有氫原子，使得並非全部氫原子經氟原子取代，而且更佳為氫原子之數量大於氟原子之數量。不含具有 5 個或更多碳原子之全氟烷基促成生態毒性降低。

至於  $Rc_1$  之特佳具體實施例，其可例示由下式表示之基。



在上式中， $Rc_6$  表示具有較佳為 4 個或更少碳原子，更佳為 2 至 4 個，而且仍更佳為 2 至 3 個碳原子之全氟烷基，或經 1 至 4 個氟原子及/或 1 至 3 個氟烷基取代之伸苯基。

$Ax$  表示單鍵，或二價鍵聯基（較佳為  $-O-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_3-$ 、或  $-SO_2N(Rd_1)-$ ）。 $Rd_1$  表示氫原子或烷基，而且可鍵結  $Rc_7$  形成環形結構。

$Rc_7$  表示氫原子、氟原子、直鏈或分枝烷基、單環或多環環烷基、或芳基，此基可經取代。其較佳為可經取代之烷基、環烷基與芳基不具有氟原子作為取代基。

在式 (AN3) 至 (AN4) 中， $Rc_3$ 、 $Rc_4$  與  $Rc_5$  各獨立地表示有機基。

$Rc_3$  與  $Rc_4$  可彼此鍵結形成環。

至於式 (AN3) 至 (AN4) 中由  $Rc_3$ 、 $Rc_4$  與  $Rc_5$  表示之較佳有機基，其可例示如  $Rc_1$  中較佳有機基之相同有機基。

在  $Rc_3$  與  $Rc_4$  彼此鍵結形成環時，至於鍵結  $Rc_3$  與  $Rc_4$

形成之基，其例示伸烷基與伸芳基，而且較佳為具有 2 至 4 個碳原子之全氟伸烷基。藉由鍵結  $R_{c3}$  與  $R_{c4}$  且形成環，以光照射產生之酸的酸性增加而改良敏感度。

在式 (ZI) 中，由  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  表示之有機酸的碳原子數量通常為 1 至 30 個，而且較佳為 1 至 20 個。

$R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  任二可彼此鍵結形成環形結構，而且氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、或羰基可含於環中。至於由  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  任二形成之基，其可例示伸烷基（例如伸丁基與伸戊基）。

至於由  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  表示之有機基的指定實例，其可例示對應後述化合物 (ZI-1)、(ZI-2) 及 (ZI-3) 中之基。

由式 (ZI) 表示之化合物可為一種多個由式 (ZI) 表示之結構的化合物。例如式 (ZI) 可為一種具有一種將一個由式 (ZI) 所表示化合物之  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  至少之一鍵結至另一個由式 (ZI) 所表示化合物之  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  至少之一的結構之化合物。

至於進一步較佳成分 (ZI)，其可例示以下化合物 (ZI-1)、(ZI-2) 及 (ZI-3)。

化合物 (ZI-1) 為一種式 (ZI) 中  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  至少之一表示芳基之芳基銻化合物，即一種含芳基銻作為陽離子之化合物。

芳基銻化合物之全部  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  均可為芳基，或者  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  之一部份可為芳基，而且其餘為烷基或環烷基。

至於芳基銻化合物，其可例示三芳基銻化合物、二芳基烷基銻化合物、芳基二烷基銻化合物、二芳基環烷基銻化合物、與芳基二環烷基銻化合物。

至於芳基銻化合物之芳基，其較佳為芳基，例如苯基與萘基，及雜芳基，例如吡啶殘基與吡咯殘基，而且更佳為苯基與吡啶殘基。在芳基銻化合物具有二或更多個芳基時，這些二或更多個芳基可為相同或不同。

依所需併入芳基銻化合物中之烷基較佳為具有 1 至 15 個碳原子之直鏈或分枝烷基，其可例示例如甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基等。

依所需併入芳基銻化合物中之環烷基較佳為具有 3 至 15 個碳原子之環烷基，其可例示例如環丙基、環丁基、環己基等。

由  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  表示之芳基、烷基與環烷基可具有取代基，其例示例如烷基（例如具有 1 至 15 個碳原子）、環烷基（例如具有 3 至 15 個碳原子）、芳基（例如具有 6 至 14 個碳原子）、烷氧基（例如具有 1 至 15 個碳原子）、鹵素原子、羥基、及苯硫基作為取代基。較佳取代基為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分枝烷基、具有 3 至 12 個碳原子之環烷基、及具有 1 至 12 個碳原子之直鏈、分枝或環形烷氧基，而且最佳取代基為具有 1 至 4 個碳原子之烷基、及具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基。取代基可對  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  三者任一取代，或可對三者全部取代。在  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  各獨立地表示芳基時，其較佳為取代基對芳

基之對位置取代。

以下敘述化合物 (ZI-2)。

化合物 (ZI-2) 為一種式 (ZI) 中  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  各獨立地表示無芳環有機基之化合物。芳環在此亦包括含雜原子芳環。

由  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  表示之無芳環有機基通常具有 1 至 30 個碳原子，而且較佳為 1 至 20 個碳原子。

$R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  各較佳為表示烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為直鏈、分枝或環形 2-氧烷基、或烷氧基羰基甲基，而且最佳為直鏈或分枝 2-氧烷基。

由  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  表示之烷基可為直鏈或分枝，較佳為具有 1 至 10 個碳原子之直鏈或分枝烷基，其可例示例如甲基、乙基、丙基、丁基、與戊基。由  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  表示之烷基更佳為直鏈或分枝 2-氧烷基、或烷氧基甲基。

由  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  表示之環烷基較佳為具有 3 至 10 個碳原子之環烷基，其可例示例如環戊基、環己基與降莖烷基。

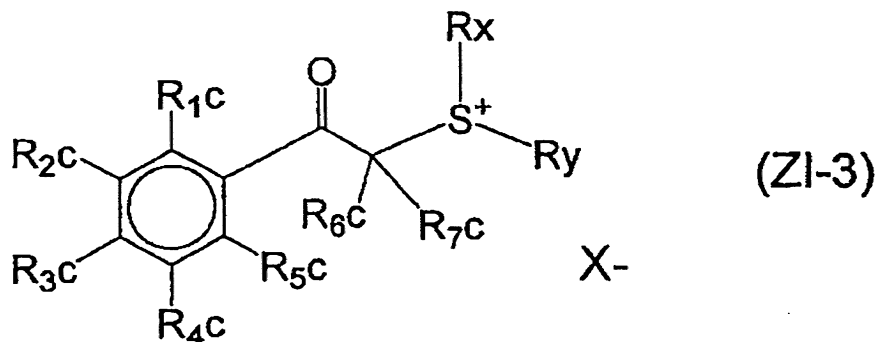
由  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  表示之 2-氧烷基可為任何直鏈、分枝或環形，而且較佳為在以上烷基與環烷基之 2-位置處具有  $>C=O$  之基。

至於由  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  表示之烷氧基羰基甲基中的烷氧基，其可較佳地例示具有 1 至 5 個碳原子之烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、與戊氧基。

$R_{201}$ 、 $R_{202}$  與  $R_{203}$  可進一步經鹵素原子、烷氧基（例

如具有 1 至 5 個碳原子)、羥基、氰基、或硝基取代。

化合物 (ZI-3) 爲由下式 (ZI-3) 表示之化合物，而且具有苯醯基鎂鹽結構。



在式 (ZI-3) 中， $R_{1c}$ 、 $R_{2c}$ 、 $R_{3c}$ 、 $R_{4c}$ 、與  $R_{5c}$  各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、或鹵素原子。

$R_{6c}$  與  $R_{7c}$  各獨立地表示氫原子、烷基或環烷基。

$R_x$  與  $R_y$  各獨立地表示烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基。

$R_{1c}$  至  $R_{7c}$  任二或更多個、及  $R_x$  與  $R_y$  可各彼此鍵結形成環形結構，而且環形結構可含氧原子、硫原子、酯鍵、或醯胺鍵。至於由  $R_{1c}$  至  $R_{7c}$  任二或更多個、及  $R_x$  與  $R_y$  鍵結形成之基，其可例示伸丁基、伸戊基等。

$X^-$  表示非親核性陰離子，而且具有如式 (ZI) 中  $X^-$  之相同意義。

由  $R_{1c}$  至  $R_{7c}$  表示之烷基可爲直鏈或分枝，例如具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分枝烷基，其可較佳地例示具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分枝烷基，例如甲基、乙基、直鏈或分枝丙基、直鏈或分枝丁基、與直鏈或分枝戊基。

至於由  $R_{1c}$  至  $R_{7c}$  表示之環烷基，其較佳爲具有 3 至 8

個碳原子之環烷基，其可例示例如環戊基與環己基。

由  $R_{1c}$  至  $R_{5c}$  表示之烷氧基可為直鏈、分枝或環形。例如具有 1 至 10 個碳原子之烷氧基，其可較佳地例示具有 1 至 5 個碳原子之直鏈或分枝烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、直鏈或分枝丙氧基、直鏈或分枝丁氧基、與直鏈或分枝戊氧基）、具有 3 至 8 個碳原子之環形烷氧基（例如環戊氧基與環己氧基）。

較佳為  $R_{1c}$  至  $R_{5c}$  任一表示直鏈或分枝烷基、環烷基、或直鏈、分枝或環形烷氧基，而且更佳為  $R_{1c}$  至  $R_{5c}$  之碳原子總數為 2 至 15 個，藉此溶劑中溶解度較佳且可限制保存期間之粒子產生。

至於由  $R_x$  與  $R_y$  表示之烷基，其可例示如由  $R_{1c}$  至  $R_{7c}$  表示之相同烷基。由  $R_x$  與  $R_y$  表示之烷基更佳為直鏈或分枝 2-氧烷基、或烷氧基羰基甲基。

至於由  $R_x$  與  $R_y$  表示之環烷基，其可例示如由  $R_{1c}$  至  $R_{7c}$  表示之相同環烷基。由  $R_x$  與  $R_y$  表示之環烷基更佳為環形 2-氧烷基。

至於直鏈、分枝或環形 2-氧烷基，其可例示在由  $R_{1c}$  至  $R_{7c}$  表示之烷基或環烷基的 2-位置處具有  $>C=O$  之基。

至於烷氧基羰基甲基中之烷氧基，其可例示如由  $R_{1c}$  至  $R_{5c}$  表示之相同烷氧基。

$R_x$  與  $R_y$  各較佳為表示具有 4 或更多個碳原子，更佳為具有 6 或更多個碳原子，而且仍更佳為具有 8 或更多個碳原子之烷基之烷基。

在式 (ZII) 及 (ZIII) 中， $R_{204}$ 、 $R_{205}$ 、 $R_{206}$ 、與  $R_{207}$  各獨立地表示芳基、烷基或環烷基。

由  $R_{204}$  至  $R_{207}$  表示之芳基較佳為苯基或萘基，而且更佳為苯基。

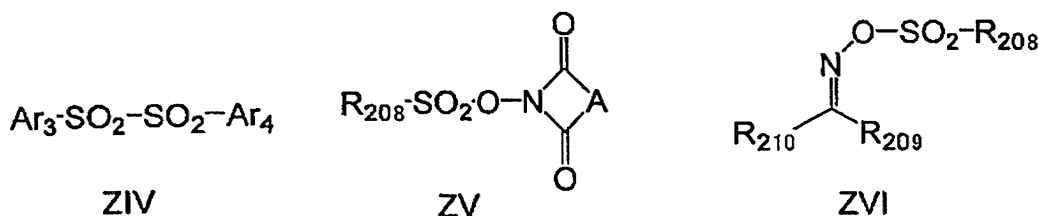
由  $R_{204}$  至  $R_{207}$  表示之烷基可為直鏈或分枝，而且其較佳地例示為具有 1 至 10 個碳原子之直鏈或分枝烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、與戊基。

由  $R_{204}$  至  $R_{207}$  表示之環烷基較佳為具有 3 至 10 個碳原子之環烷基，其可例示例如環戊基、環己基與降莖烷基。

$R_{204}$  至  $R_{207}$  各可具有取代基。至於  $R_{204}$  至  $R_{207}$  可具有之取代基的實例，其可例示例如烷基（例如具有 1 至 15 個碳原子）、環烷基（例如具有 3 至 15 個碳原子）、芳基（例如具有 6 至 15 個碳原子）、烷氧基（例如具有 1 至 15 個碳原子）、鹵素原子、羥基、苯硫基等。

$X^-$  表示非親核性陰離子，而且其可例示如由式 (ZI) 中  $X^-$  表示之非親核性陰離子的相同陰離子。

在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物中，其可進一步例示由下式 (ZIV)、(ZV) 或 (ZVI) 表示之化合物作為較佳化合物。



在式 (ZIV) 至 (ZVI) 中， $\text{Ar}_3$  與  $\text{Ar}_4$  各獨立地表示芳基。

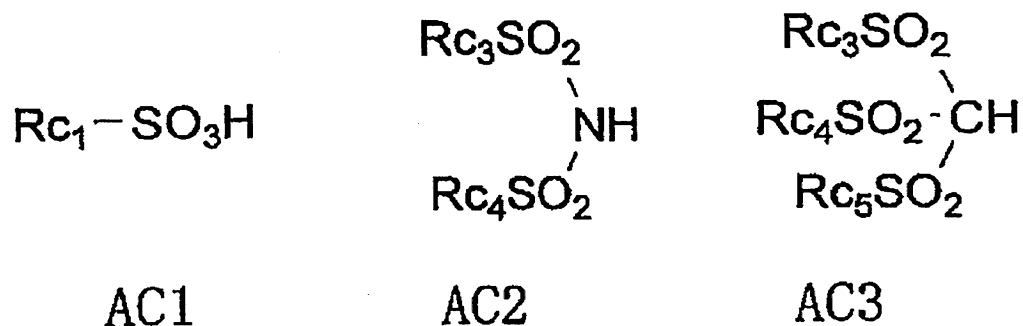
$\text{R}_{208}$  表示烷基、環烷基或芳基。

$R_{209}$  與  $R_{210}$  各獨立地表示烷基、環烷基、芳基、或電子吸引基。 $R_{209}$  較佳為表示芳基。 $R_{210}$  較佳為表示電子吸引基，而且更佳為氰基或氟烷基。

A 表示伸烷基、環伸烷基、伸烯基、或伸芳基。

至於在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物，其更佳為由式 (ZI)、(ZII) 及 (ZIII) 表示之化合物，仍更佳為由式 (ZI) 表示之化合物，而且又更佳為由式 (ZI-1) 至 (ZI-3) 表示之化合物。

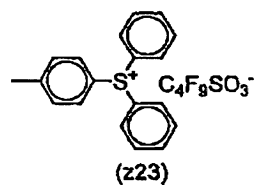
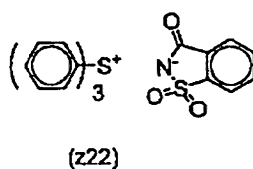
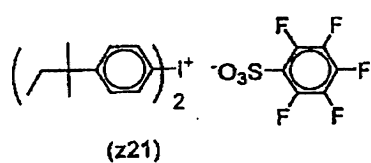
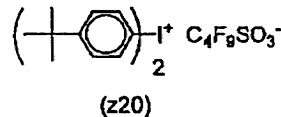
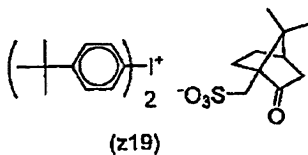
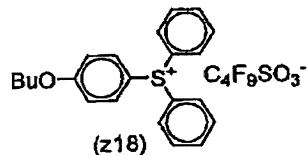
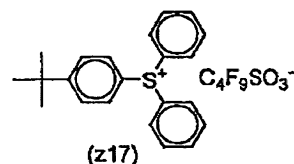
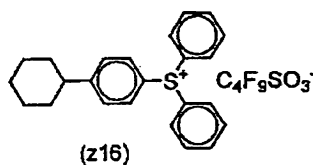
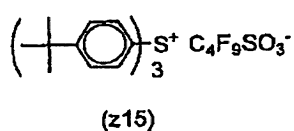
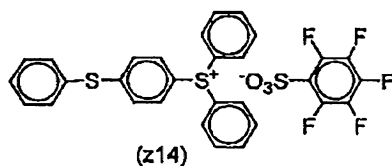
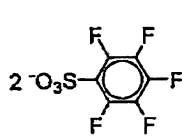
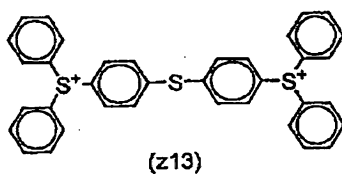
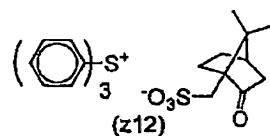
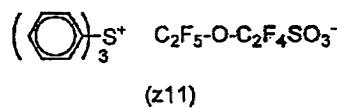
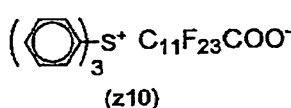
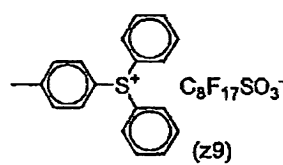
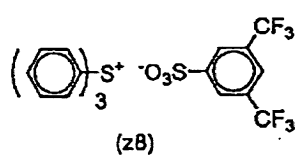
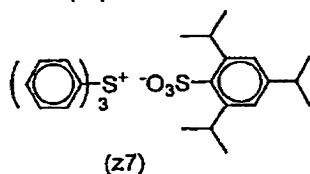
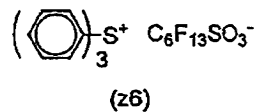
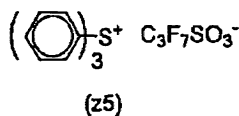
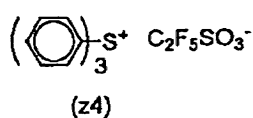
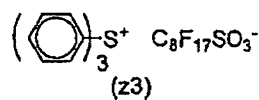
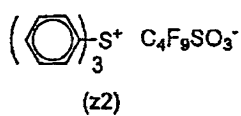
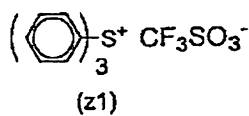
此外較佳為由下式 (AC1) 至 (AC3) 任一表示之在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物。

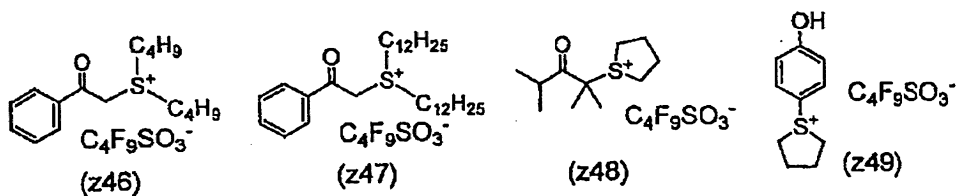
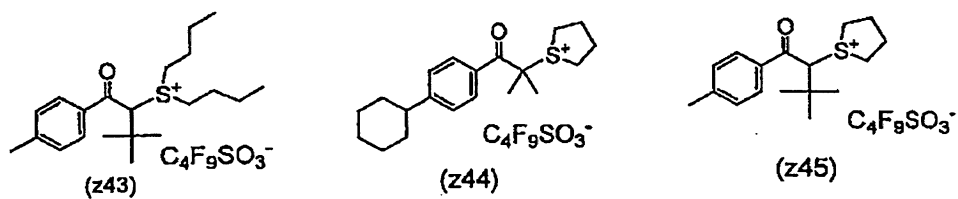
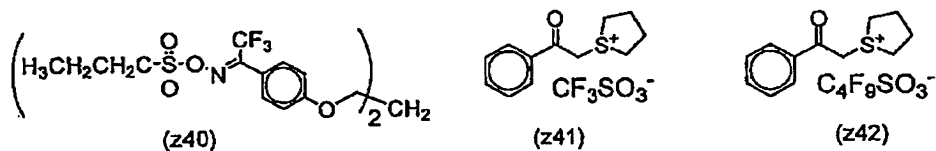
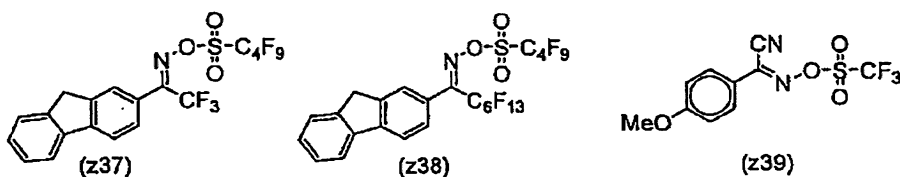
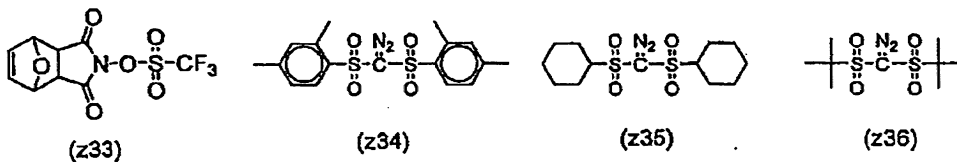
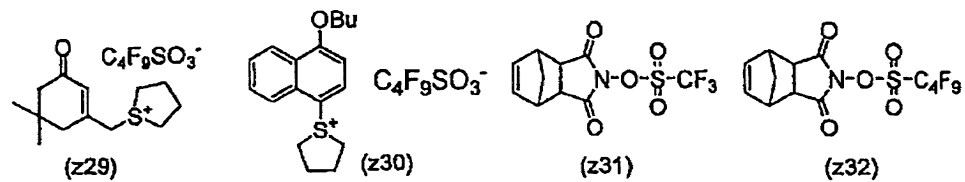
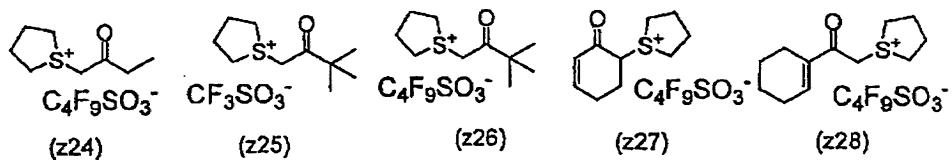


即至於光產酸劑之特佳具體實施例，其可例示一種具有由式 (ZI) 表示之結構中的化合物，其中  $X^-$  表示選自式 (AN1)、(AN2) 及 (AN3) 之陰離子。

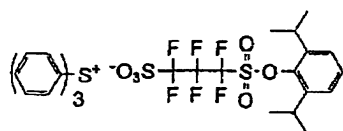
以下顯示在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物的特佳實例。



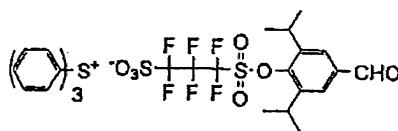




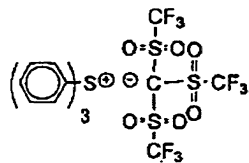




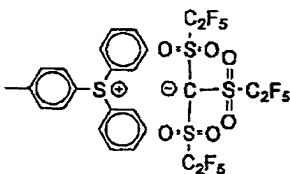
(z68)



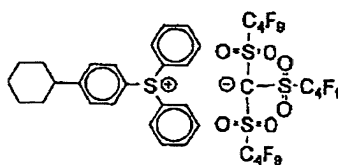
(z69)



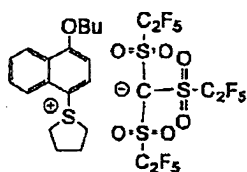
(z70)



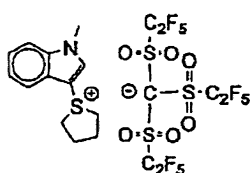
(z71)



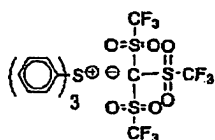
(z72)



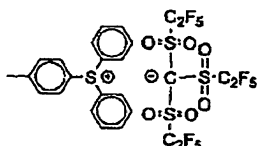
(z73)



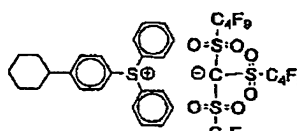
(z74)



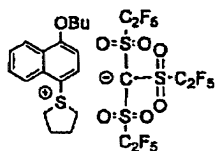
(z68)



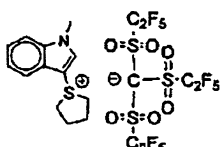
(z69)



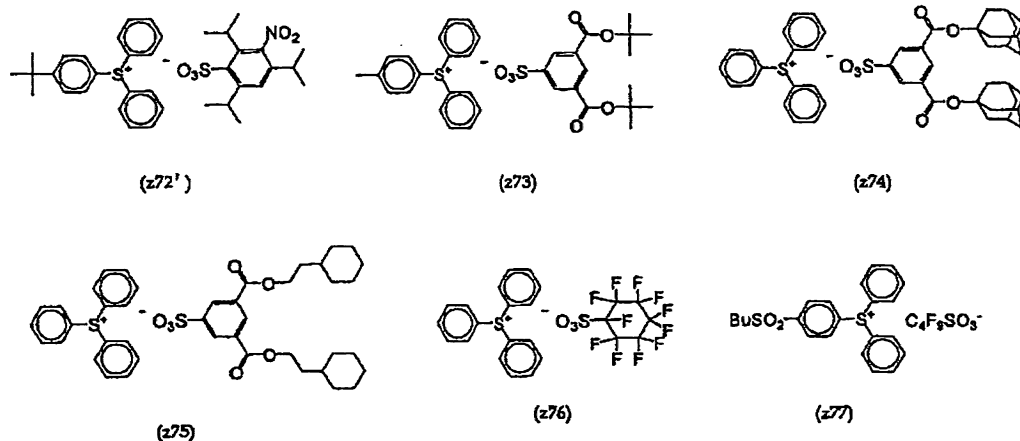
(z70)



(z71)



(z72)



光產酸劑可僅使用一種，或二或更多種可組合使用。在組合使用二或更多種化合物時，其較佳為組合可產生兩種原子總數（氫原子以外）相差 2 或更大之有機酸的化合物。

組成物中光產酸劑之含量按正型感光性組成物之全部固體計較佳為 0.1 至 20 質量%，更佳為 0.5 至 10 質量%，而且進一步較佳為 1 至 7 質量%。

不具有因酸之作用分解之基的樹脂：

本發明之正型感光性組成物可含一種不具有因酸之作用可分解之基的樹脂。

術語「不具有因酸之作用可分解之基」表示本發明之正型感光性組成物不因影像形成程序中經常使用之酸之作用顯示分解力，或幾乎不分解，而且實質上不具有因酸分解而促成影像形成之基。至於此樹脂，其例示一種具有鹼溶性基之樹脂、及一種具有因鹼之作用可分解而增加在鹼顯影溶液中溶解度之樹脂。

至於不具有因酸之作用分解之基的樹脂，其較佳為例

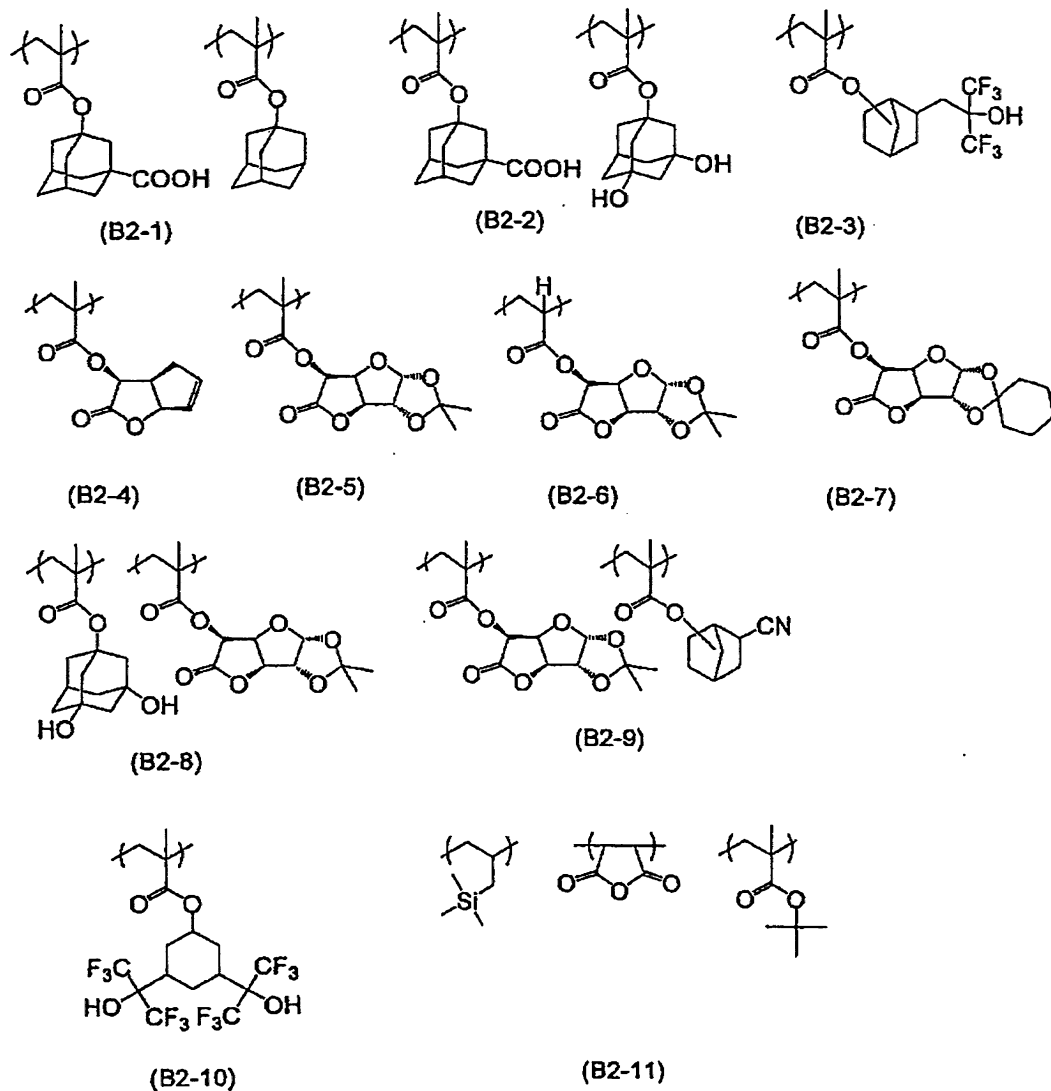
如具有至少一種衍生自（甲基）丙烯酸衍生物及/或脂環烯烴衍生物之組成單元的樹脂。

至於不具有因酸之作用分解之基的樹脂所含之鹼溶性基，其較佳為例如羧基、酚系羥基、在 1-或 2-位置處經電子吸引基取代之脂族羥基、經電子吸引基取代之胺基（例如磺醯胺基、磺醯亞胺基與雙磺醯基醯亞胺基）、及經電子吸引基取代之亞甲基或次甲基（例如經至少兩個選自酮基與酯基之基取代之亞甲基或次甲基）。

至於不具有因酸之作用分解之基的樹脂所含之因鹼之作用可分解而增加在鹼顯影溶液中溶解度之基，其較佳為例如內酯基或酸酐基，而且更佳為內酯基。

不具有因酸之作用分解之基的樹脂可進一步具有具以上之外的官能基之組成單元。具有其他官能基之組成單元可考量乾燥蝕刻抗性、親水性/疏水性性質、相互作用等而引入適當之官能基。具有其他官能基之組成單元包括例如具有極性官能基（例如羥基、氰基、羰基、或酯基）之組成單元、具有單環或多環烴結構之組成單元、及具有矽原子、鹵素原子或氟烷基之組成單元、或具有二或更多種這些官能基之組成單元。

以下顯示不具有因酸之作用分解之基的較佳樹脂之指定實例。



不具有因酸之作用分解之基的樹脂之加入量按聚合物化合物計為 0 至 30 質量%，較佳為 0 至 20 質量%，而且更佳為 0 至 15 質量%之比例。

含至少一種選自鹼溶性基、親水性基與酸可分解基之基的分子量為 3,000 或更小之溶解控制化合物：

本發明之正型感光性組成物可含一種含至少一種選自鹼溶性基、親水性基與酸可分解基之基的分子量為 3,000 或更小之溶解控制化合物，（以下亦稱為「溶解控制化合物」）。

至於溶解控制化合物，其較佳為使用一種具有鹼溶性基（例如在 $\alpha$ -位置處經氟烷基取代之羧基、磺醯亞胺基或羥基）之化合物、一種具有親水性基（例如羥基、內酯基、氰基、醯胺基、吡咯啉酮基、或磺醯胺基）之化合物、及一種含因酸之作用可分解而釋放鹼溶性基或親水性基之基的化合物。至於因酸之作用可分解而釋放鹼溶性基或親水性基之基，其較佳為經酸可分解基保護之羧基或羥基。為了不降低 220 奈米或更小之穿透率，其較佳為溶解控制化合物含一種無芳環化合物、或一種含加入量按組成物之固體含量計為 20 重量%或更小之芳環的化合物。

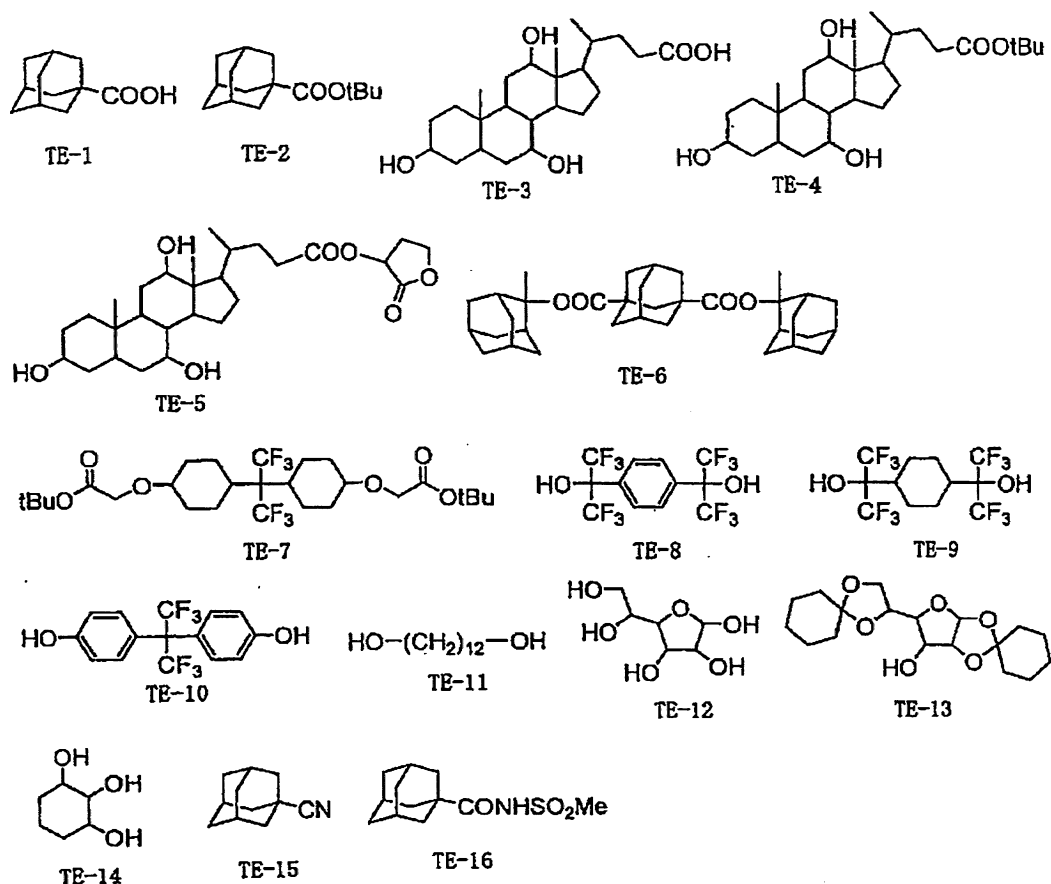
較佳溶解控制化合物為一種具有脂環烴結構之羧酸化合物，如金剛烷（二）羧酸、降莖烷羧酸或膽酸，一種具有任何這些以酸可分解保護基保護之羧酸，及一種具有以酸可分解基保護之醣（如多醇），或其羥基以酸可分解基保護之化合物。

本發明溶解控制化合物之分子量為 3,000 或更小，較佳為 300 至 3,000，而且更佳為 500 至 2,500。

溶解控制化合物之加入量按正型感光性組成物之固體含量計較佳為 3 至 40 質量%，而且更佳為 5 至 20 質量%。

以下顯示溶解控制化合物之指定實例，但是本發明不受這些化合物限制。

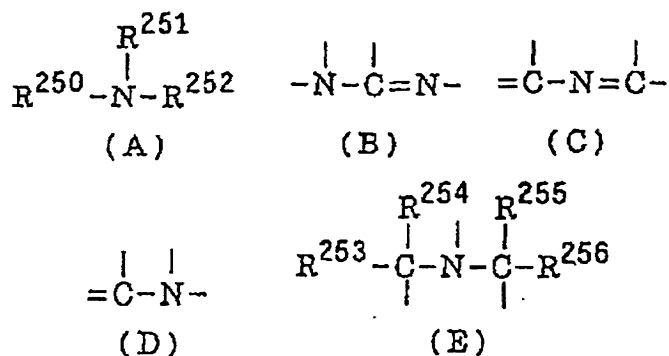




鹼性化合物：

爲了降低由於自曝光至加熱之老化造成之性能波動，或限制因曝光產生之酸至薄膜中的擴散力，較佳爲本發明之正型感光性組成物含鹼性化合物。

至於鹼性化合物，其可例示含氮鹼性化合物及鎳鹽化合物。至於含氮鹼性化合物之較佳結構，其可例示具有由下式(A)至(E)任一所表示部份結構之化合物。



在式(A)中， $R^{250}$ 、 $R^{251}$ 與 $R^{252}$ 各獨立地表示氫原子、具有1至20個碳原子之烷基、具有3至20個碳原子之環烷基、或具有6至20個碳原子之芳基，而且 $R^{250}$ 與 $R^{251}$ 可彼此鍵結形成環。這些基可具有取代基，而且至於具有取代基之烷基與環烷基，其較佳為具有1至20個碳原子之胺基烷基、具有3至20個碳原子之胺基環烷基、具有1至20個碳原子之羥基烷基、及具有3至20個碳原子之羥基環烷基。這些基可在烷鏈中含氧原子、硫原子或氮原子。

在式(E)中， $R^{253}$ 、 $R^{254}$ 、 $R^{255}$ 、與 $R^{256}$ 各獨立地表示具有1至6個碳原子之烷基、或具有3至6個碳原子之環烷基。

至於鹼性化合物之較佳實例，其可例示胍、胺基吡咯啉、吡啶、吡啶啉、哌啶、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉、與哌啶，而且這些化合物可具有取代基。至於進一步較佳化合物，其可例示具有咪啶結構、二氮雙環結構、氫氧化鎘鹽結構、羧酸鎘鹽結構、三烷基胺結構、苯胺結構、或吡啶結構之化合物，具有羥基及/或醚鍵之烷基胺衍生物，具有羥基及/或醚鍵之苯胺衍生物等。

至於具有咪啶結構之化合物，其可例示2,4,5-三苯基咪啶與苯并咪啶。至於具有二氮雙環結構之化合物，其可例示1,4-二氮雙環[2.2.2]辛烷、1,5-二氮雙環[4.3.0]壬-5-烯與1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳-7-烯。至於具有氫氧化鎘鹽結構之化合物，其可例示氫氧化三芳基鎘、氫氧化苯甲醯鎘、具有2-氧烷基之氫氧化鎘，具體而言有氫氧化三苯

銻、氫氧化參（第三丁基苯基）銻、氫氧化雙（第三丁基苯基）銻、氫氧化苯甲醯基噻吩鹽、與氫氧化 2-氧丙基噻吩鹽）。具有羧酸銻鹽結構之化合物為具有其中將陰離子部份羧酸化（例如乙酸基、金剛烷-1-羧酸基與全氟烷基羧酸基）之氫氧化銻鹽結構的化合物。至於具有三烷基胺結構之化合物，其例示三（正丁）胺與三（正辛）胺。至於苯胺化合物，其例示 2,6-二異丙基苯胺與 N,N-二甲基苯胺。至於具有羥基及 / 或醚鍵之烷基胺衍生物，其例示乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、與參（甲氧基乙氧基乙基）胺。至於具有羥基及 / 或醚鍵之苯胺衍生物，其例示 N,N-雙（羥基乙基）苯胺。

這些鹼性化合物可單獨地或以二或更多種之組合使用。鹼性化合物之使用量按正型感光性組成物之固體含量計通常為 0.001 至 10 質量%，而且較佳為 0.01 至 5 質量%。為了得到充分之添加效果，加入量較佳為 0.001 質量%或更大，而就未曝光部份之敏感度及顯影力而言，其較佳為 10 質量%或更小。

#### 氟 / 矽界面活性劑：

較佳為本發明之正型感光性組成物進一步含一或二或更多種氟及 / 或矽界面活性劑（氟界面活性劑、矽界面活性劑、含氟原子與矽原子界面活性劑）。

含氟 / 矽界面活性劑可使本發明之正型感光性組成物在使用 250 奈米或更小，特別是 220 奈米或更小之曝光光源時，提供敏感度及解析度優良且黏附性及顯影缺陷低之

光阻圖案。

這些氟及/或矽界面活性劑揭示於例如 JP-A-62-36663、JP-A-61-226746、JP-A-61-226745、JP-A-62-170950、JP-A-63-34540、JP-A-7-230165、JP-A-8-62834、JP-A-9-54432、JP-A-9-5988、JP-A-2002-277862 號專利、美國專利第 5,405,720、5,360,692、5,529,881、5,296,330、5,4360,098、5,576,143、5,294,511、及 5,824,451 號。亦可直接使用下示市售界面活性劑。

至於可用於本發明之市售氟或矽界面活性劑，其例示 Eftop EF301 與 EF303 (Shin-Akita Kasei Co., Ltd. 製造)，Fluorad FC 430 與 431 (Sumitomo 3M Limited 製造)，Megafac F171、F173、F176、F189、與 R08 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 製造)，Sarfron S-382、SC101、102、103、104、105、與 106 (ASAHI GLASS CO., LTD. 製造)，及 Troy Sol S-366 (Troy Chemical Co., Ltd. 製造)。亦可使用聚矽氧烷聚合物 KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 製造) 作為矽界面活性劑。

除了以上例示之這些已知界面活性劑，其可使用利用具有衍生自氟脂族化合物之氟脂族基的聚合物之界面活性劑，其係藉短鏈聚合法 (亦稱為短鏈聚合物法) 或寡聚合法 (亦稱為寡聚物法) 製造。氟脂族化合物可依照 JP-A-2002-90991 號專利揭示之方法合成。

至於具有氟脂族基之聚合物，其較佳為具有氟脂族基之單體與 (聚 (氧伸烷基)) 丙烯酸酯及/或 (聚 (氧伸烷

基) ) 甲基丙烯酸酯的共聚物，而且單體可無規分布或可嵌段共聚。至於聚(氧伸烷基)，其例示聚(氧伸乙基)、聚(氧伸丙基)與聚(氧伸丁基)。此外聚合物可為具有在相同鏈長中鏈長不同之伸烷基的單元，如聚(氧伸乙基與氧伸丙基與氧伸乙基)之嵌段組合、及聚(氧伸乙基與氧伸丙基)之嵌段組合。此外具有氟脂族基之單體與聚(氧伸烷基)丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物不僅可為二聚物，亦可為藉由同時共聚合具有二或更多種不同氟脂族基、或二或更多種不同聚(氧伸烷基)丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)之單體而得之三聚物或更高聚合物。

例如至於市售界面活性劑，其可例示 Megafac F178、F470、F473、F475、F476、與 F472 (Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造)。此外其例示具有  $C_6F_{13}$  基之丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)與(聚(氧伸烷基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物，具有  $C_6F_{13}$  基之丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)、(聚(氧伸乙基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)與(聚(氧伸丙基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物，具有  $C_8F_{17}$  基之丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)與(聚(氧伸烷基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物，及具有  $C_8F_{17}$  基之丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)、(聚(氧伸乙基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)與(聚(氧伸丙基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物。

氟及/或矽界面活性劑之使用量按正型感光性組成物

之總量（除了溶劑）計較佳為 0.0001 至 2 質量%，而且更佳為 0.001 至 1 質量%。

#### 表面疏水化樹脂：

本發明之正型感光性組成物可含一種表面疏水化樹脂。在包括本發明正型感光性組成物之光阻膜經浸漬液體接受曝光時，如果必要則表面疏水化樹脂可進一步加入正型感光性組成物。藉由加入表面疏水化樹脂，其可改良光阻膜表面之後掠接觸角且浸漬液體之跟隨力可較佳。任何樹脂均可作為表面疏水化樹脂，只要因其加入而可改良光阻膜表面之後掠接觸角，但是較佳為使用至少具有氟原子或矽原子之樹脂。加入量可任意地調整，只要光阻膜之後掠接觸角達到  $60^\circ$  至  $80^\circ$ ，而且較佳為 0.1 至 5 質量%。

#### 有機溶劑：

本發明正型感光性組成物之以上成分係溶於指定有機溶劑中及使用。

至於可用於本發明之有機溶劑，其例示二氯乙烷、環己酮、環戊酮、2-庚酮、 $\gamma$ -丁內酯、甲乙酮、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、乙酸-2-甲氧基乙酯、乙二醇一乙醚乙酸酯、丙二醇一甲醚、丙二醇一甲醚乙酸酯、甲苯、乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、N-甲基吡咯啉酮、與四氫呋喃。

在本發明中，有機溶劑可單獨或如混合物而使用，但

是較佳為使用含二或多種具有不同官能基之溶劑的混合溶劑。使用此混合溶劑不僅提高材料之溶解度且可限制因老化之粒子產生，亦可得到良好之圖案外形。至於溶劑之較佳官能基，其例示酯基、內酯基、羥基、酮基、與碳酸基。至於具有不同官能基之混合溶劑，其較佳為以下混合溶劑(S1)至(S5)。

(S1): 一種含具有羥基之溶劑與無羥基溶劑的混合溶劑。

(S2): 一種含具有酯結構之溶劑與具有酮結構之溶劑的混合溶劑。

(S3): 一種含具有酯結構之溶劑與具有內酯結構之溶劑的混合溶劑。

(S4): 一種含具有酯結構之溶劑、具有內酯結構之溶劑、與具有羥基之溶劑的混合溶劑。

(S5): 一種含具有酯結構之溶劑、具有碳酸基結構之溶劑、與具有羥基之溶劑的混合溶劑。

使用這些混合溶劑可降低光阻溶液保存期間之粒子產生，而且可限制塗覆缺陷之產生。

至於具有羥基之溶劑，其可例示例如乙二醇、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、丙二醇、丙二醇一甲醚、丙二醇一乙醚、乳酸乙酯等，而且這些溶劑中更佳為丙二醇一甲醚與乳酸乙酯。

至於無羥基溶劑，其可例示例如丙二醇一甲醚乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯、2-庚酮、 $\gamma$ -丁內酯、環己酮、乙酸丁酯、N-甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷等

，而且這些溶劑中更佳為丙二醇一甲醚乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯、2-庚酮、 $\gamma$ -丁內酯、環己酮、乙酸丁酯，而且特佳為丙二醇一甲醚乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯、2-庚酮、與環己酮。

至於具有酮結構之溶劑，其例示環己酮、2-庚酮等，而且較佳為環己酮。

至於具有酯結構之溶劑，其例示丙二醇一甲醚乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯、乙酸丁酯等，而且較佳為丙二醇一甲醚乙酸酯。

至於具有內酯結構之溶劑，其例示 $\gamma$ -丁內酯。

至於具有碳酸基結構之溶劑，其例示碳酸伸丙酯與碳酸伸乙酯，而且較佳為碳酸伸丙酯。

具有羥基之溶劑與無羥基溶劑的混合比例（質量比）為 1/99 至 99/1，較佳為 10/90 至 90/10，而且更佳為 20/80 至 60/40。關於可得到塗覆均勻性，其特佳為含 50 質量%或更高比例之無羥基溶劑的混合溶劑。

具有酯結構之溶劑與具有酮結構之溶劑的混合比例（質量比）為 1/99 至 99/1，較佳為 10/90 至 90/10，而且更佳為 40/60 至 80/20。關於可得到塗覆均勻性，其特佳為含 50 質量%或更高比例之具有酯結構之溶劑的混合溶劑。

具有酯結構之溶劑與具有內酯結構之溶劑的混合比例（質量比）為 70/30 至 99/1，較佳為 80/20 至 99/1，而且更佳為 90/10 至 99/1。關於老化安定性，其特佳為含 70 質量%或更高比例之具有酯結構之溶劑的混合溶劑。



在混合具有酯結構之溶劑、具有內酯結構之溶劑、與具有羥基之溶劑時，其較佳為含 30 至 80 質量%之比例的具有酯結構之溶劑、1 至 20 質量%之比例的具有內酯結構之溶劑；及 10 至 60 質量%之比例的具有羥基之溶劑。

在混合具有酯結構之溶劑、具有碳酸基結構之溶劑、與具有羥基之溶劑時，其較佳為含 30 至 80 質量%之比例的具有酯結構之溶劑；1 至 20 質量%之比例的具有碳酸基結構之溶劑；及 10 至 60 質量%之比例的具有羥基之溶劑。

至於這些溶劑之較佳具體實施例，其較佳為含伸烷二醇一烷醚羧酸酯（較佳為丙二醇一甲醚乙酸酯）之溶劑，而且更佳為伸烷二醇一烷醚羧酸酯與其他溶劑之混合溶劑，及其他溶劑為至少一種選自具有選自羥基、酮基、內酯基、酯基、醚基、碳酸基之官能基，及多種這些官能基的溶劑之溶劑。特佳混合溶劑為至少一種選自乳酸乙酯、 $\gamma$ -丁內酯、丙二醇一甲醚、乙酸丁酯、與環己酮之溶劑，及丙二醇一甲醚乙酸酯之混合溶劑。

藉由選擇最適溶劑可改良降低之顯影缺陷性能。

#### 其他添加劑：

如果必要，則本發明之正型感光性組成物可進一步含染料、以上氟及/或矽界面活性劑以外之塑性劑、感光劑、及用於加速在顯影溶液中溶解之化合物。

可用於本發明加速在顯影溶液中溶解之化合物為具有二或更多個酚系 OH 基或一或更多個羧基，而且分子量為 1,000 或更小之低分子化合物。在溶解加速化合物具有羧基

時，其較佳為脂環或脂族化合物。

這些溶解加速化合物之較佳加入量按聚合物化合物計較佳為 2 至 50 質量%，而且更佳為 5 至 30 質量%。由顯影時限制顯影殘渣及防止圖案變形之觀點，此量較佳為 50 質量%或更小。

這些分子量為 1,000 或更小之酚系化合物可參考例如 JP-A-4-122938、JP-A-2-28531 號專利、美國專利第 4,916,210 號、及歐洲專利第 219294 號揭示之方法而容易地合成。

至於具有羧基之脂環或脂族化合物的指定實例，其例示具有類固醇結構之羧酸衍生物（如膽酸、去氧膽酸與石膽酸）、金剛烷羧酸衍生物、金剛烷二羧酸、環己烷羧酸、與環己烷二羧酸，但是本發明絕不限於這些化合物。

以上氟及/或矽界面活性劑以外之溶劑可用於本發明。至於其他溶劑之指定實例，其可例示非離子性界面活性劑，如聚氧伸乙基烷基醚、聚氧伸乙基烷基芳基醚、聚氧伸乙基/聚氧伸丙基嵌段共聚物、山梨醇酐脂族酯、聚氧伸乙基山梨醇酐脂族酯等。

這些界面活性劑可單獨使用，或者可組合使用兩種界面活性劑。

#### 圖案形成方法：

本發明之正型感光性組成物係藉由將以上成分溶於指定溶劑，而且較佳為上述之混合溶劑，經過濾器過濾，及按如下將溶液塗覆在指定撐體上而使用。過濾用過濾器較

佳為聚四氟乙烯、聚乙烯或耐綸製，孔度為 0.1 微米或更小，更佳為 0.05 微米或更小，而且更佳為 0.03 微米或更小。

例如藉旋塗器或塗覆器之適當塗覆方法，將正型感光性組成物塗覆在如用於製造精密積體電路元件之基板（例如矽/二氧化矽塗層）上，並乾燥以藉此形成感光性薄膜。

將感光性薄膜以光似射線或輻射經指定光罩照射，較佳為接受烘烤（加熱），然後顯影及清洗。如此可得到良好之圖案。

在以光似射線或輻射照射時，曝光（浸漬曝光）可藉由將折射率高於空氣之液體（浸漬介質）充填於感光性薄膜與透鏡之間而實行，藉此可提高解析度。至於浸漬介質，其可使用任何液體，只要其為折射率高於空氣之液體，但是較佳為純水。面漆層可進一步提供於感光性薄膜上，使得在實行浸漬曝光時浸漬介質與感光性薄膜不直接接觸，藉此限制感光性組成物自感光性薄膜溶出至浸漬介質中，及減少顯影缺陷。

在形成感光性薄膜之前，其可事先將抗反射膜塗覆在基板上。

至於抗反射膜，其可使用任何無機薄膜型，例如鈦、二氧化鈦、氮化鈦、氧化鉻、碳、非晶矽等，及有機薄膜型，包括光吸收劑與聚合物材料。此外亦可使用市售有機抗反射膜，如 DUV-30 系列與 DUV-40 系列（Brewer Science 製造），及 AR-2、AR-3 與 AR-5（Shipley Company LLC

製造)。

至於光似射線或輻射，其可例示紅外線、可見光、紫外線、遠紫外線、X-射線、與電子束，而且較佳為使用波長為 250 奈米或更小，而且更佳為 220 奈米或更小之遠紫外線。其特別地例示 KrF 準分子雷射 (248 奈米)、ArF 準分子雷射 (193 奈米)、F<sub>2</sub> 準分子雷射 (157 奈米)、X-射線、與電子束，而且較佳為 ArF 準分子雷射、F<sub>2</sub> 準分子雷射、EUV (13 奈米)、與電子束。

在顯影程序中，鹼顯影溶液係按如下使用。至於光阻組成物用鹼顯影溶液，其可使用無機鹼 (例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等)、一級胺 (例如乙胺、正丙胺等)、二級胺 (例如二乙胺、二正丁胺等)、三級胺 (例如三乙胺、甲基二乙胺等)、醇胺 (例如二甲基乙醇胺、三乙醇胺等)、四級銨鹽 (例如氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨等)、及環形胺 (例如吡咯與哌啶) 之鹼水溶液。

適量之醇與界面活性劑可加入這些鹼顯影溶液。

鹼顯影溶液之鹼濃度通常為 0.1 至 20 質量%。

鹼顯影溶液之 pH 通常為 10.0 至 15.0。

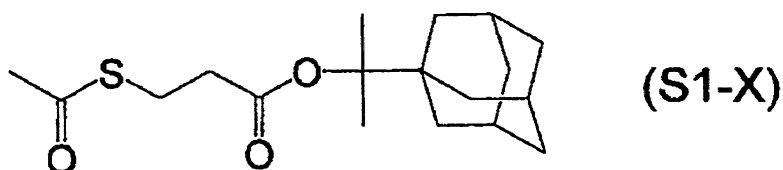
### 實例

本發明參考指定實例而詳述，但是本發明不應視為受其限制。所得聚合物化合物之重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) 及分散程度 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) 係由凝膠穿透層析術之測量結果得到。

### 合成例 1

化合物(S1-X)之合成

將甲醇（20 毫升）與 0.02 克之乙醯基丙酮酸鈳 ( $\text{VO}(\text{acac})_2$ ) 置入裝有攪拌器、回流冷凝器與滴液設備之四頸燒瓶中，並將燒瓶浸於  $80^\circ\text{C}$  油浴中及攪拌。分別地將 5.0 克之 1,1,4,4-三甲基-1,4-丁二醇二丙酸酯與 20 毫升之甲醇置入錐形瓶中且攪拌 30 分鐘及完全溶解。取其作為滴入溶液 1。此外將 2.3 克之硫乙酸與 20 毫升之甲醇置入另一個錐形瓶中且攪拌 30 分鐘。取其作為滴入溶液 2。將滴入溶液 1 與 2 以 2 小時同時滴入浸於油浴之四頸燒瓶，並在  $80^\circ\text{C}$  攪拌 7 小時。在反應結束後，將輕內容物在低壓下去除而得粗結晶。將粗結晶以己烷再結晶而得 4.6 克之下示無色液體化合物 (S1-X)。產率：70%。



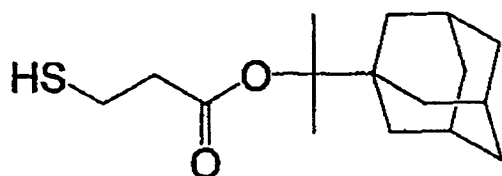
$^1\text{H-NMR}$  光譜 ( $\text{CDCl}_3$  溶劑)

$\delta$  (ppm): 3.08 (t, 4H), 2.56 (t, 4H), 2.33 (s, 6H), 2.01 (br, 3H), 1.75-1.55 (m, 12H), 1.46 (s, 6H)

合成例 2化合物(S1)之合成

將化合物 (S1-X) (3.8 克) 與 100 克之甲醇在容量為 20 毫升之試管中以冰冷卻，並對其滴入 3 毫升之 28% 甲氧化鈉甲醇溶液。5 分鐘後將反應溶液之溫度增至室溫。將反應溶液、100 毫升之乙酸乙酯、與 50 毫升之純水置入分液漏斗中，而且將水層分離。其次將 100 毫升之純水置

入油層中並清洗以分離水層。在將以上步驟重複 4 次後，蒸餾油層中之乙酸乙酯而得 2.6 克之下示白色固態化合物 (S1)。液相層析分析之結果，化合物之純度為 97 面積%。產率：80%。



(S1)

$^1\text{H-NMR}$  光譜 (  $\text{CDCl}_3$  溶劑 )

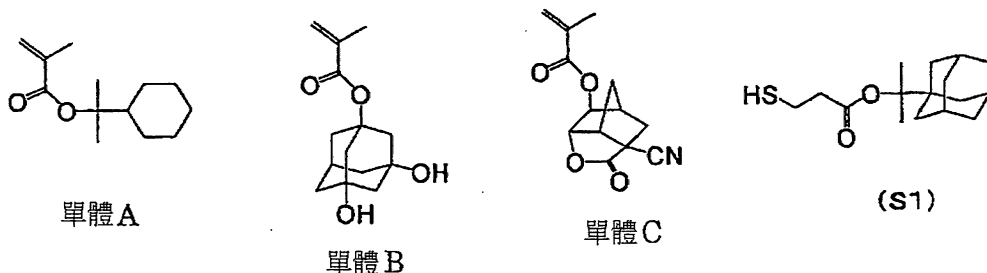
$\delta$  (ppm): 2.75 (q, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 2.58 (t, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 2.01 (br, 3H), 1.75-1.55 (m, 12H), 1.47 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ )

化合物 (S1) 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜示於第 1 圖。

### 合成例 3

#### 聚合物化合物 (P1) 之合成

在氮流下，將 4.8 克之環己酮置入三頸燒瓶中並在  $80^\circ\text{C}$  加熱。將藉由把 4.49 克之以下單體 A、2.52 克之以下單體 B、4.95 克之以下單體 C、0.0985 克之聚合物引發劑 (偶氮雙異丁腈 (AIBN), Wako Pure Chemical Industries 製造)、與 0.847 克之下示化合物 (S1) 溶於 43.0 克之環己酮而得之溶液以 6 小時滴入以上三頸燒瓶中之加熱環己酮中。在滴入結束後，將溶液進一步在  $80^\circ\text{C}$  反應 2 小時。在冷卻後，將反應溶液以 20 分鐘滴入 500 毫升之甲醇中，及將沉澱粉末濾除且乾燥而得 7.7 克之聚合物化合物 (P1)。所得化合物 (P1) 之重量平均分子量按聚苯乙烯換算為 7,300，及分散程度 ( $M_w/M_n$ ) 為 1.4。



以如上之相同方式合成聚合物化合物(P2)至(P23)。

#### 合成例 4

##### 比較性聚合物化合物(CP1)之合成

在氮流下，將 4.8 克之環己酮置入三頸燒瓶中並在 80 °C 加熱。將藉由將 4.49 克之以上單體 A、2.52 克之以上單體 B、4.95 克之以上單體 C、與 0.657 克之聚合物引發劑(偶氮雙異丁腈(AIBN)，Wako Pure Chemical Industries 製造)溶於 43.0 克之環己酮而得之溶液經 6 小時滴入以上三頸燒瓶中之加熱環己酮中。在滴入結束後，將溶液進一步在 80 °C 反應 2 小時。在冷卻後，將反應溶液經 20 分鐘滴入 500 毫升之甲醇中，及將沉澱粉末濾除且乾燥而得 8.2 克之比較性聚合物化合物(CP1)。所得比較性化合物(CP1)之重量平均分子量為 7,700，及分散程度(Mw/Mn)為 1.8。

聚合物化合物(P1)至(P23)及(CP1)中所使用由式(2)表示之化合物(S)與其含量、聚合物之終端結構、聚合引發劑(I)與其含量、加入莫耳比例(I/S 值)、重複單元與組成物、重量平均分子量(Mw)、及分散程度(Mw/Mn)示於下表 1。在表 1 中，化合物(S)與聚合引發劑(I)之含量各為按全部單體莫耳數計之莫耳%值。

表 1

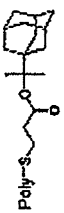
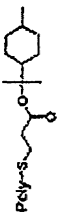
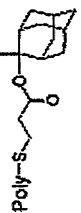
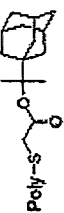
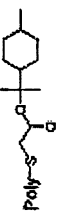
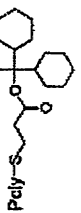
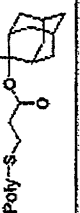
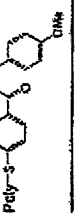
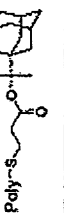
聚合物 化合物	式(2)之化合物(S) 及含量(莫耳%)	聚合物之終端結構	聚合引發劑(I) 及含量(莫耳%)	加入莫耳比例 (I/S值)	重複單元及組成比例	分子量	分散程度
P1	S1 (6.0)		AIBN (1.0)	0.17	A-6	7300	1.4
P2	S4 (6.0)		AIBN (1.0)	0.17	A-6	7800	1.5
P3	S6 (6.0)		AIBN (1.0)	0.17	A-6	8000	1.5
P4	S5 (6.0)		AIBN (1.0)	0.17	A-6	7200	1.4
P5	S3 (6.0)		AIBN (1.0)	0.17	A-6	7500	1.5
P6	S11 (6.0)		AIBN (1.0)	0.17	A-6	7700	1.4
P7	S18 (4.5)		AIBN (1.05)	0.23	A-2	7900	1.4
P8	S10 (5.5)		AIBN (0.8)	0.15	A-3	8600	1.5
P9	S13 (5.0)		AIBN (1.0)	0.20	A-4	7000	1.4



表 1 續

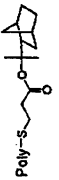


P10	S12 (2.5)		V-601 (2.0)	0.80	A-5	8400	1.5
P11	S17 (6.5)		AIBN (1.125)	0.17	A-1	7200	1.5
P12	S24 (5.5)		AIBN (0.8)	0.15	A-7	7600	1.5
P13	S2 (6.0)		V-601 (1.0)	0.17	A-8	7300	1.4
P14	S7 (5.0)		AIBN (0.85)	0.13	A-9	8000	1.5
P15	S13 (5.0)		AIBN (1.0)	0.20	A-10	7500	1.4
P16	S2 (3.0)		V-601 (2.0)	0.67	A-11	8800	1.5
P17	S13 (6.0)		AIBN (1.0)	0.17	A-6	8100	1.4
P18	S27 (6.0)		AIBN (1.0)	0.17	A-1	7500	1.4
P19	S28 (6.0)		AIBN (1.0)	0.17	A-1	8300	1.5
P20	S30 (6.0)		AIBN (1.0)	0.17	A-1	8200	1.5

表 1 續

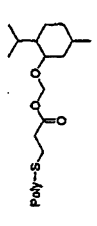
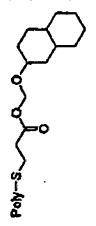
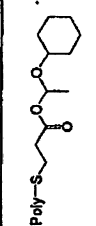
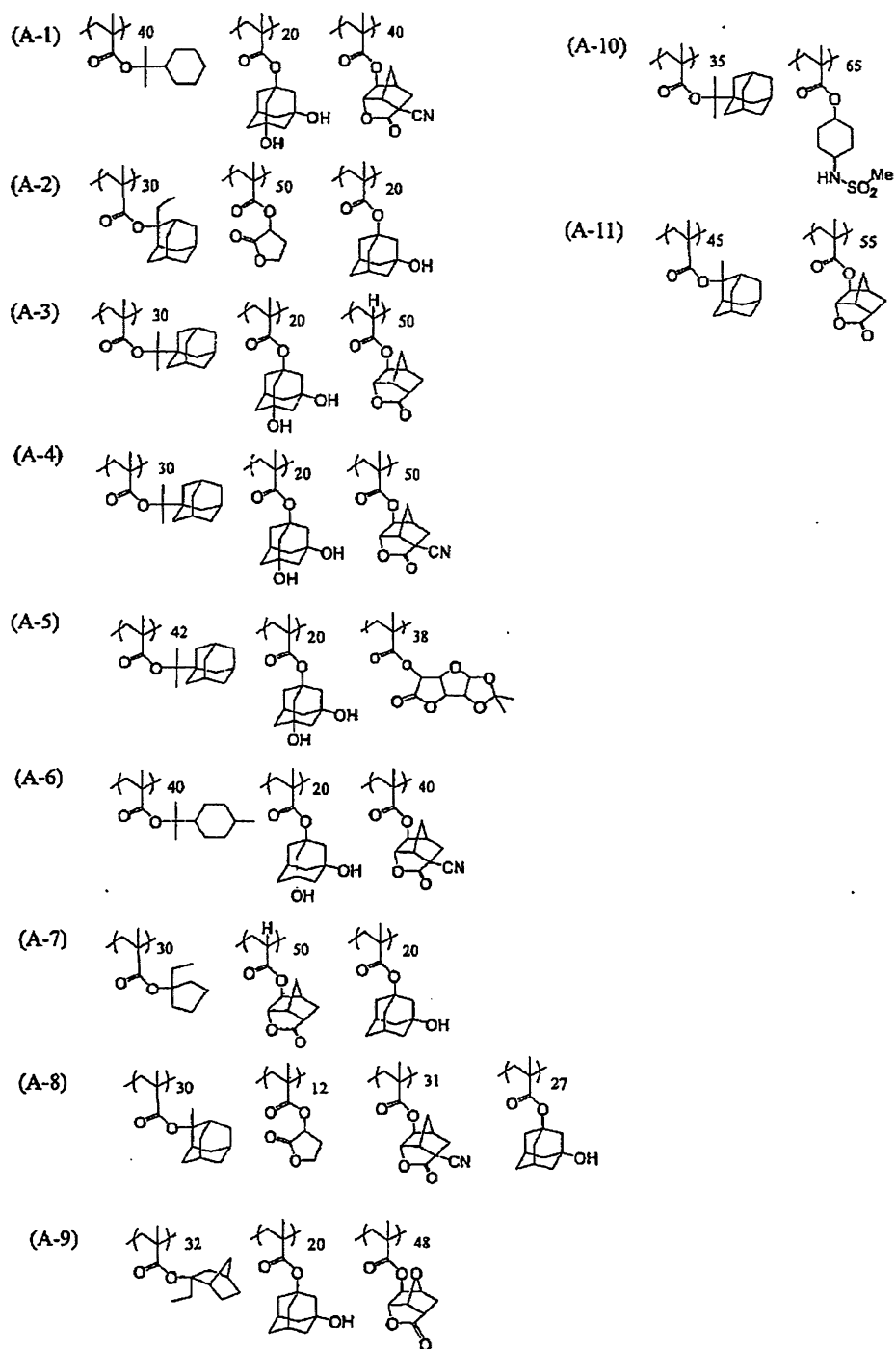
P21	S31 (6.0)		V-601 (1.0)	0.17	A-1	7800	1.5
P22	S32 (6.0)		AIBN (1.0)	0.17	A-1	8100	1.4
P23	S33 (6.0)		AIBN (1.0)	0.17	A-1	7700	1.4
GP1	—	—	AIBN (8.0)	—	A-6	7700	1.8

表 1 中之重複單元及組成比例示於以下。



實例 1 至 38 及比較例 1

將以下表 2 所示成分與界面活性劑( 0.01 克之 Troy Sol S-366, Troy Chemical Co., Ltd.製造 ) 溶於比例為 6/4 之丙二醇甲醚乙酸酯/丙二醇甲醚的混合溶劑, 而製備固體濃度為 8 質量%之溶液。將所得溶液經孔徑為 0.03 微米之聚乙烯過濾器過濾而製備正型光阻溶液。依照以下方法評估製備之正型光阻溶液。所得結果亦示於表 2。

將抗反射膜 DUV-42 ( Brewer Science 製造 ) 藉旋塗器以 600 埃之厚度均勻地塗覆於接受六甲基二矽氮烷處理之聚矽氧基板上, 並在 100°C 加熱板上乾燥 90 秒, 然後在 190°C 加熱乾燥 240 秒。然後藉旋塗器將各正型光阻溶液塗覆於其上且在 120°C 乾燥 60 秒而形成厚 150 奈米之光阻膜。

使光阻膜經光罩接受 ArF 準分子雷射步進器 ( NA: 0.75, 2/3 之帶狀射線, ASML Co.製造 ) 曝光, 而且恰在曝光後在 120°C 加熱板上加熱 60 秒。此外將光阻膜在 23°C 以 2.38 質量%氫氧化四甲銨水溶液顯影 60 秒, 以純水清洗 30 秒, 然後乾燥而得線圖案。

敏感度:

取可形成線圖案之最小曝光量作為敏感度。

圖案瓦解之評估:

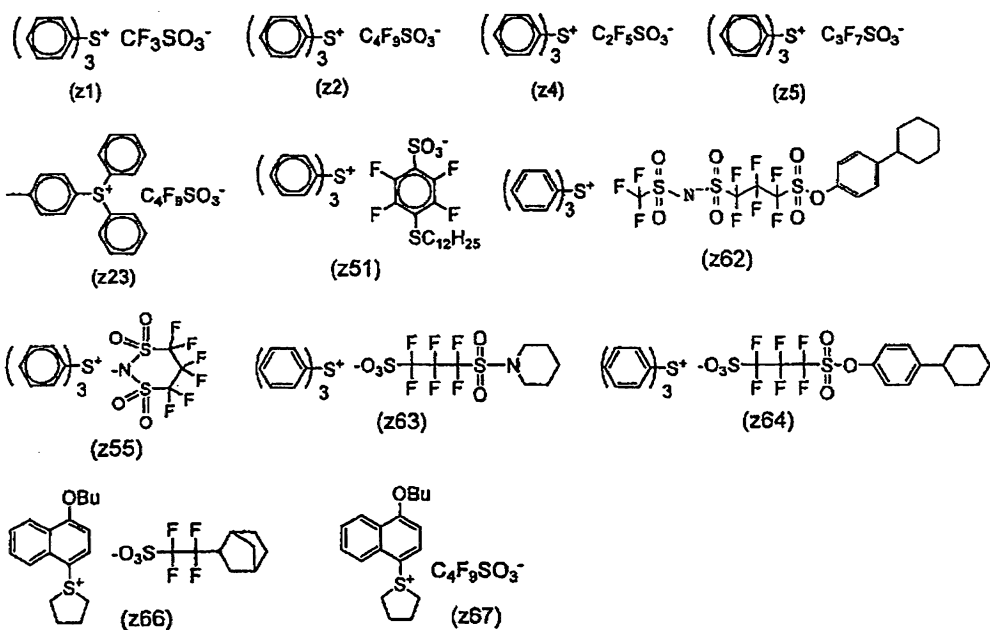
取再製線 75 奈米/空間 90 奈米之光罩圖案所需之曝光量作為最適曝光量。在藉由自最適曝光量增加曝光量而形成之線圖案的線寬變小時, 評估不造成圖案瓦解而解析之線寬。此值越小則無圖案瓦解且解析之圖案越精密, 圖案瓦解越難以發生, 及解析度越高。

表 2

實例號碼	聚合物化合物 (10 克)	光產酸劑 (0.3 克)	鹼性化合物 (0.03 克)	敏感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	圖案瓦解 (奈米)
實例 1	P1	z23	DIA	10	50
實例 2	P2	z23	DIA	10	50
實例 3	P3	z23	DIA	10	50
實例 4	P4	z23	DIA	10	50
實例 5	P5	z23	DIA	10	50
實例 6	P6	z23	DIA	10	50
實例 7	P7	z23	DIA	5	48
實例 8	P8	z23	DIA	10	50
實例 9	P9	z23	DIA	5	46
實例 10	P10	z23	DIA	10	50
實例 11	P11	z23	DIA	5	48
實例 12	P12	z23	DIA (0.015 克) POA (0.015 克)	5	46
實例 13	P13	z23	DIA	10	50
實例 14	P14	z23	DIA	10	50
實例 15	P15	z23	DIA	5	48
實例 16	P16	z23	DIA	10	50
實例 17	P17	z23	DIA	10	50
實例 18	P18	z23	DIA	10	45
實例 19	P19	z23	DIA (0.015 克) POA (0.015 克)	10	45
實例 20	P20	z23	DIA (0.015 克) POA (0.015 克)	5	48
實例 21	P21	z23	DIA	5	48
實例 22	P22	z23	DIA	5	50
實例 23	P23	z23	DIA	5	50
實例 24	P1	z23 (0.2 克) z55 (0.1 克)	PEA	10	50
實例 25	P2	z2	TEA	10	50

實例 26	P3	z5	DIA	10	50
實例 27	P4	z63	DIA	10	50
實例 28	P5	z15	DIA	10	50
實例 29	P6	z1	DIA	10	50
實例 30	P7	z62	PBI	5	50
實例 31	P14	z4 (0.2 克) z66 (0.1 克)	TMEA	10	50
實例 32	P1	z55 (0.2 克) z51 (0.1 克)	PEA	10	50
實例 33	P1	z64	DBA	10	50
實例 34	P6	z67	DIA	10	50
實例 35	P6	z23 (0.2 克) z63 (0.1 克)	TMEA	10	50
實例 36	P13	z5	TEA	10	50
實例 37	P14	z64	TEA	10	50
實例 38	P15	z51	TMEA	5	50
比較例 1	CP1	z23	DIA	30	60

對應表 2 之簡寫的化合物為下示化合物。



光產酸劑：

鹼性化合物：

TPSA： 乙酸三苯基銻

DIA： 2,6-二異丙基苯胺

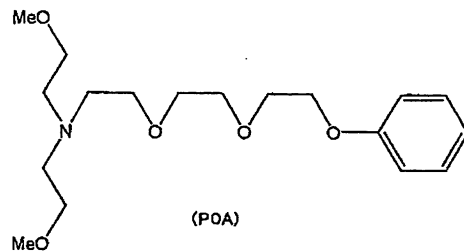
TEA： 三乙醇胺

DBA： N,N-二丁基苯胺

PBI： 2-苯基苯并咪唑

TMEA： 三（甲氧基乙氧基乙基）胺

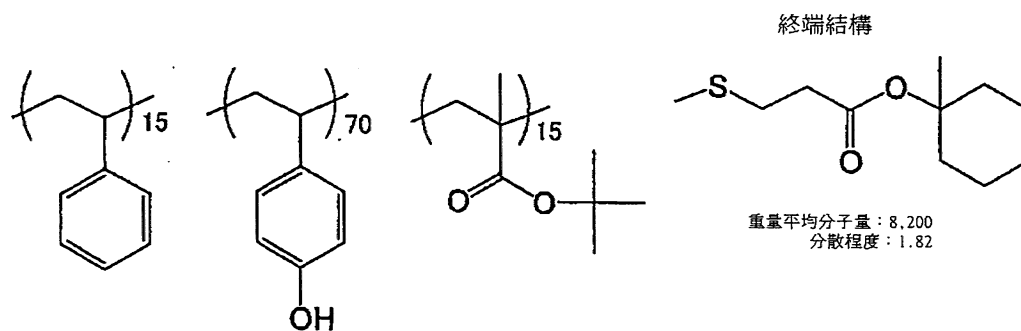
PEA： N-苯基二乙醇胺



由表 2 之結果明顯可知，含依照本發明合成之聚合物化合物的正型感光性組成物為高敏感度且防止圖案瓦解亦良好。

### 實例 39

藉由以如實例 1 之相同方式製備光阻溶液及塗覆而得光阻膜，除了將聚合物化合物以如下之聚合物化合物取代，其條件為使薄膜厚度為 0.4 微米。將所得光阻膜以 KrF 準分子雷射步進器（FPA3000EX-5，波長：248 奈米，Canon Inc. 製造）按圖案曝光，及確認圖案形成。其確定本發明之正型感光性組成物亦可較佳地用於 KrF 準分子雷射曝光之圖案形成。



本發明可藉由含一種具有因酸觸媒之作用終端斷裂之結構的聚合物化合物，而提供一種相較於習知感光性組成物，曝光區域與未曝光區域間溶解對比改良，而且敏感度亦改良之正型感光性組成物。此外本發明可提供一種用於該正型感光性組成物之聚合物化合物，一種用於製造該聚合物化合物之方法，一種用於該聚合物化合物之製造中的化合物，及一種使用該正型感光性組成物之圖案形成方法。本發明可進一步提供一種藉由含一種具有因酸觸媒之作用終端斷裂之結構的聚合物化合物，在曝光部份與未曝光部份之界面處因光阻圖案平坦化而改良圖案瓦解的正型感光性組成物，而且本發明亦可提供一種用於該正型感光性組成物之聚合物化合物，一種用於製造該聚合物化合物之方法，一種用於該聚合物化合物之製造中的化合物，及一種使用該正型感光性組成物之圖案形成方法。

本申請案中已請求外國優先權益之各外國專利申請案之全部揭示在此併入作為參考，如同全部敘述。

#### 【圖式簡單說明】

第 1 圖為顯示本發明合成之化合物(S1)的  $^1\text{H-NMR}$  光譜之圖形。

#### 【元件符號說明】

無。



### 五、中文發明摘要：

本發明揭示一種正型感光性組成物，其包括：一種在聚合物化合物終端處具有酸可分解結構之聚合物化合物；及一種在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物。

### 六、英文發明摘要：

A positive photosensitive composition comprises: a polymer compound having an acid-decomposable structure on a terminal of the polymer compound; and a compound capable of generating an acid upon irradiation with actinic ray or radiation.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種正型感光性組成物，其包括：

在聚合物化合物終端具有酸可分解結構之聚合物化合物；及

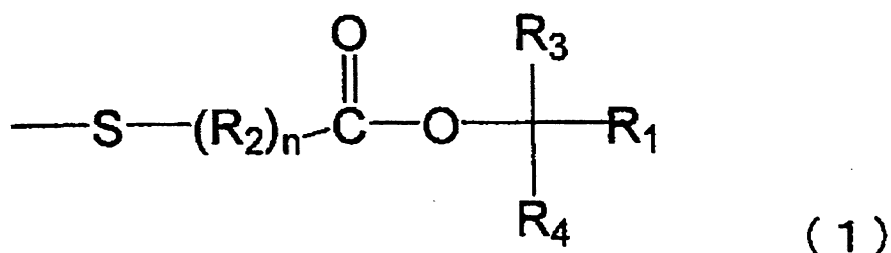
在以光似射線或輻射照射時可產生酸之化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之正型感光性組成物，

其中聚合物化合物進一步具有具內酯基之重複單元。

3. 如申請專利範圍第 1 項之正型感光性組成物，

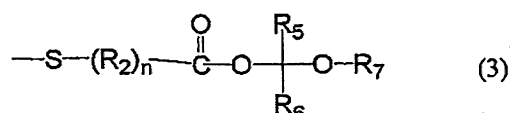
其中聚合物化合物在終端具有由式(1)表示之結構：



其中 R<sub>1</sub> 表示烷基、環烷基或芳基；R<sub>2</sub> 表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基；R<sub>3</sub> 與 R<sub>4</sub> 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，其條件為 R<sub>3</sub> 與 R<sub>4</sub> 至少之一不表示氫原子，及 R<sub>3</sub> 或 R<sub>4</sub> 可鍵結相鄰之 R<sub>1</sub> 形成環形結構；及 n 表示 0 或 1。

4. 如申請專利範圍第 1 項之正型感光性組成物，

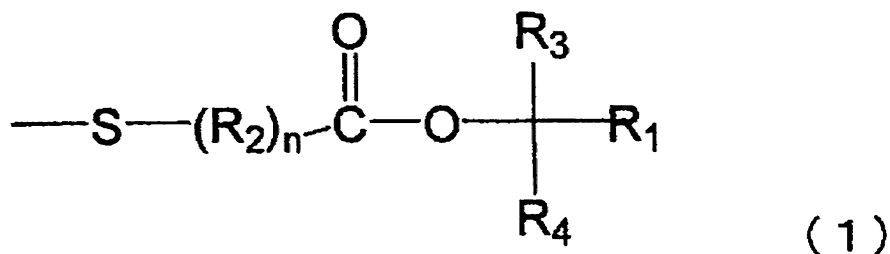
其中聚合物化合物在終端具有由式(3)表示之結構：



其中 R<sub>7</sub> 表示烷基、環烷基或芳基；R<sub>2</sub> 表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基；R<sub>5</sub> 與 R<sub>6</sub> 各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，及 R<sub>5</sub> 與 R<sub>6</sub> 可鍵結 R<sub>7</sub> 之碳原子

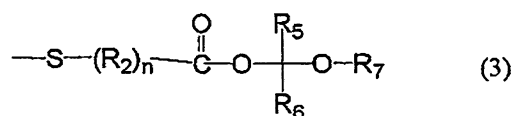
形成環形結構；及  $n$  表示 0 或 1。

5. 一種在聚合物化合物終端具有由式 (1) 表示之結構的聚合物化合物：



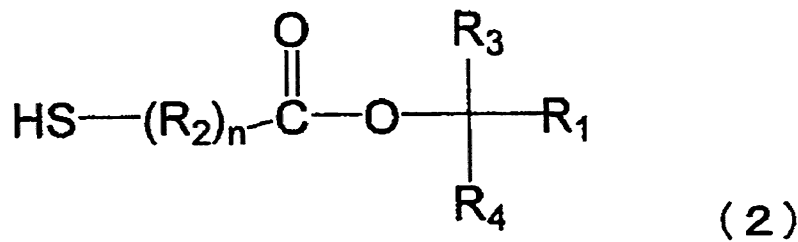
其中  $R_1$  表示烷基、環烷基或芳基； $R_2$  表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基； $R_3$  與  $R_4$  各表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，其條件為  $R_3$  與  $R_4$  至少之一不表示氫原子，及  $R_3$  或  $R_4$  可鍵結相鄰之  $R_1$  形成環形結構；及  $n$  表示 0 或 1。

6. 一種在聚合物化合物終端具有由式 (3) 表示之結構的聚合物化合物：



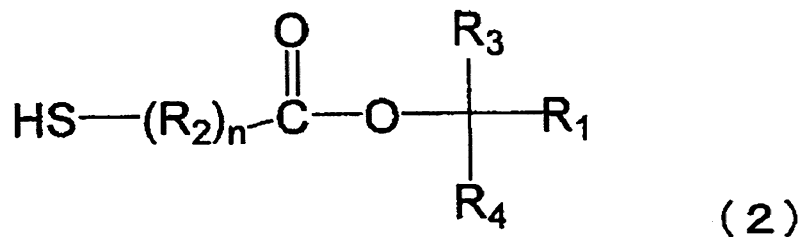
其中  $R_7$  表示烷基、環烷基或芳基； $R_2$  表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基； $R_5$  與  $R_6$  各表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，及  $R_5$  與  $R_6$  可鍵結  $R_7$  之碳原子形成環形結構；及  $n$  表示 0 或 1。

7. 一種製造聚合物化合物之方法，其包括使用由式 (2) 表示之化合物與聚合引發劑聚合具有乙烯雙鍵之聚合物化合物：



其中  $\text{R}_1$  表示烷基、環烷基或芳基； $\text{R}_2$  表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基； $\text{R}_3$  與  $\text{R}_4$  各表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，其條件為  $\text{R}_3$  與  $\text{R}_4$  至少之一不表示氫原子，及  $\text{R}_3$  或  $\text{R}_4$  可鍵結相鄰之  $\text{R}_1$  形成環形結構；及  $n$  表示 0 或 1。

8. 一種由式 (2) 表示之化合物：



其中  $\text{R}_1$  表示烷基、環烷基或芳基； $\text{R}_2$  表示伸烷基、環伸烷基或伸芳基； $\text{R}_3$  與  $\text{R}_4$  各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烯基、或芳基，其條件為  $\text{R}_3$  與  $\text{R}_4$  至少之一不表示氫原子，及  $\text{R}_3$  或  $\text{R}_4$  可鍵結相鄰之  $\text{R}_1$  形成環形結構；及  $n$  表示 0 或 1。

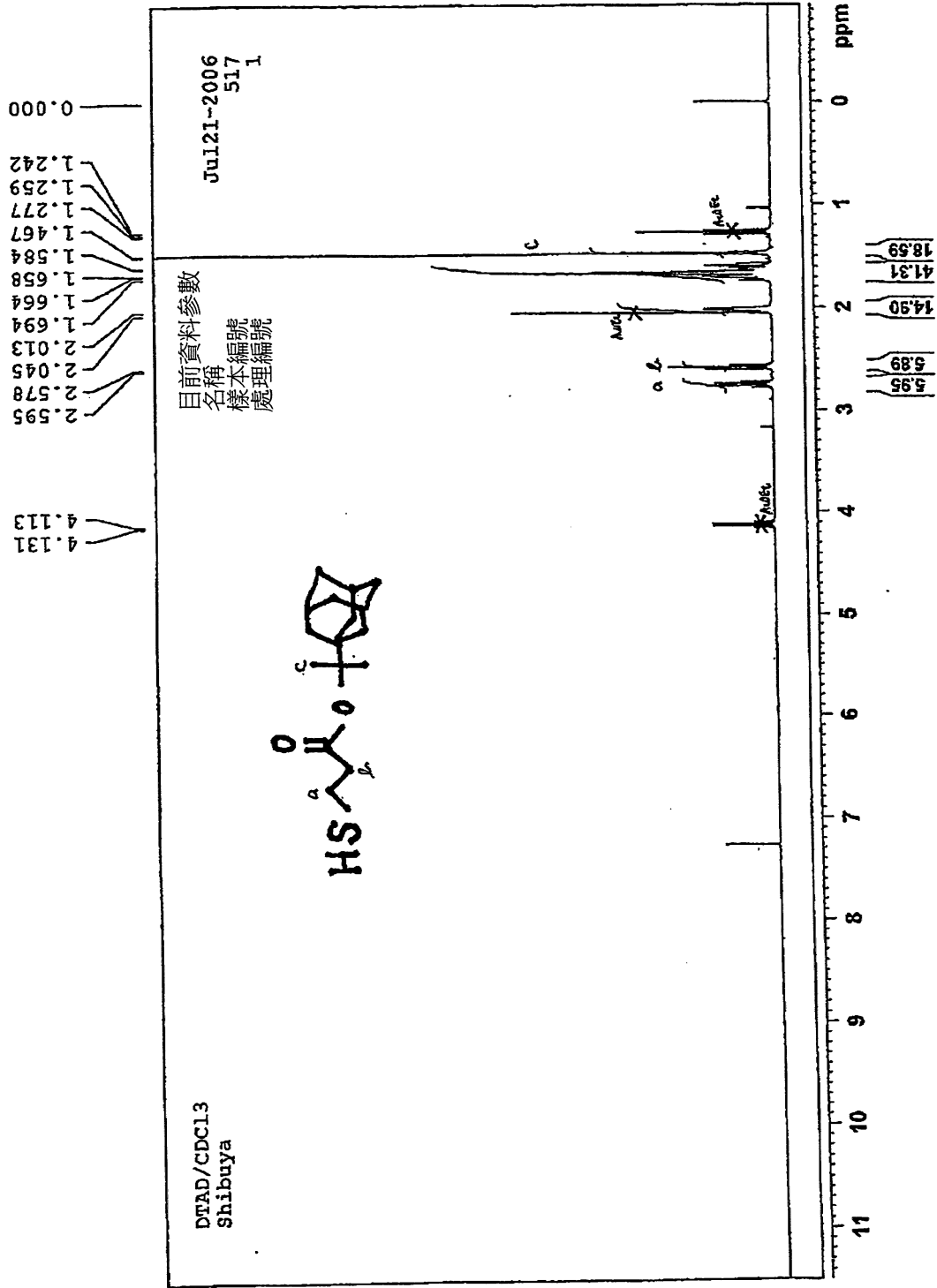
9. 一種圖案形成方法，其包括：

以申請專利範圍第 1 項之正型感光性組成物形成感光性薄膜；及

將此感光性薄膜曝光及顯影。

十一、圖式：

第 1 圖



**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：**