

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權
 日本 1997年 6月 26日 9-185814 有主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關一種適合微細加工術之新穎增強化學性之光阻材料。

隨著 L S I 之高集積化與高速度化，在尋求圖型線路微細化中，以被稱為下世紀微細加工技術的遠紫外線石版印刷術為最有希望之技術。遠紫外線石版印刷術，亦可對 $0.3 \mu m$ 以下線路進行加工，而使用光吸收較低之光阻材料時，也可以在與基板近乎垂直的側壁上形成圖型。又，近年來作為遠紫外線光源之高亮度 K r F 激元激光的技術受到極大的關注，因此在將其用於量產技術時，則需要一種光吸收度較低、感度較高之光阻材料。

由此觀點，近年來開發的以酸作為觸媒之增強化學性之正型光阻材料（特公平 2 - 2 7 6 6 0 號，特開昭 6 3 - 2 7 8 2 9 號公報），以具有高感度、解像度、耐乾蝕刻性等優良特徵，而成為遠紫外線石版印刷術中最有希望之光阻材料。

但是，增強化學性之光阻材料之缺點，例如曝光至 P E B（Post Exposure Bake）間放置時間過長時，於圖型形成之時線路圖型會形成 T - 冠形狀，即圖型上部粗大之問題〔 P E D（Post Exposure Delay）〕，又鹼性之基板，特別是氮化矽，氮化鈦基板上之靠近基板之圖型過粗（即邊緣捲曲現象）。T - 冠狀現象應是光阻膜表面之溶解性降低而產生，而基板面上之邊緣捲曲現象，則應是基板附近溶解性降低而產生。又，曝光至 P E B 間因進行酸不穩定基解離之暗反應，因而會產生線路尺寸變小之問題。上

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(2)

述之問題，即是增強化學性之光阻材料實用化時之較大缺點。此一缺點，對目前為止之光阻材料，於石版印刷步驟中會產生尺寸不易控制，使用乾蝕刻方式對基板加工時會有損及尺寸等問題。〔參考：W. Hinsberg, et. al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6(4),535-546(1993), T. Kumada, et. al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6(4), 571-574(1993)〕

光阻材料中，產生 P E D 或基板表面邊緣捲曲之原因，應與空氣中或基板表面之鹼性化合物有著極大之關係。曝光下於光阻膜表面產生之酸與空氣中鹼性化合物反應，失去活性，至 P E B 前放置之時間過長時，失去活性之酸的量會逐漸增加，而使得酸不穩定基之分解更加困難。因此，表面形成難溶層使圖型形成 T - 冠形狀。

其中，在添加鹼性化合物時，可抑制空氣中鹼性化合物產生之影響，此外也可抑制所產生之酸向未曝光部份振散，而提高 P E D 或矩形、解像度等效果，為目前已知之事項。

例如特開平 5 - 2 8 9 3 2 2 號公報中有記載添加咪唑系胺、特開平 6 - 2 6 6 1 1 1 號公報添加咪唑、丙氨酸、腺嘌呤、腺苷，特開平 7 - 1 2 0 9 2 9 號公報添加 p k a 6 以下之胺，特開平 7 - 1 3 4 4 1 9 號公報添加吡啶化合物，特開平 7 - 1 2 8 8 5 9 號公報則有添加聚乙烯吡啶之記載。

本發明人經過各種研究結果，得知 p k a 較高之鹼具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

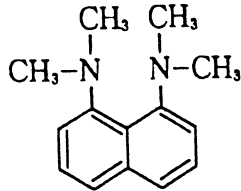
訂

五、發明說明(3)

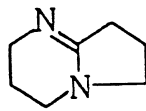
有較高之酸補足效果，提高 P E D 及消解鹼性基板上之邊緣捲曲，而具有提升解像力之效果。

一般 p k a 較低之芳香族胺則幾乎未具有上述之效果。

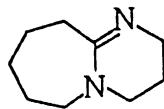
但，p k a 並非愈高愈好，特開昭 6 3 - 1 4 9 6 4 0 號、特開平 5 - 2 3 2 7 0 6 號、特開平 7 - 9 2 6 7 8 號公所列舉之各種烷胺，美國專利第 5 6 0 9 9 8 9 號所列舉之超強性鹼，即下式之質子鹼，1, 5 - 二氮雜二環 [4 . 3 . 0] - 5 - 壬烯 (D B N)，1, 8 - 二氮雜二環 [5 . 4 . 0] - 7 - 十一碳烯 (D B U)、環狀烷胺或四甲基銨氫氧化物等 4 級胺之添加效果並不佳。



質子鹼

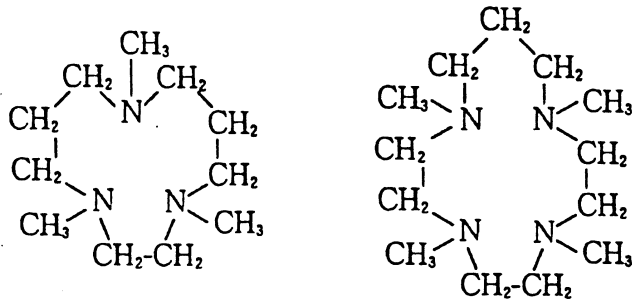


DBN



DBU

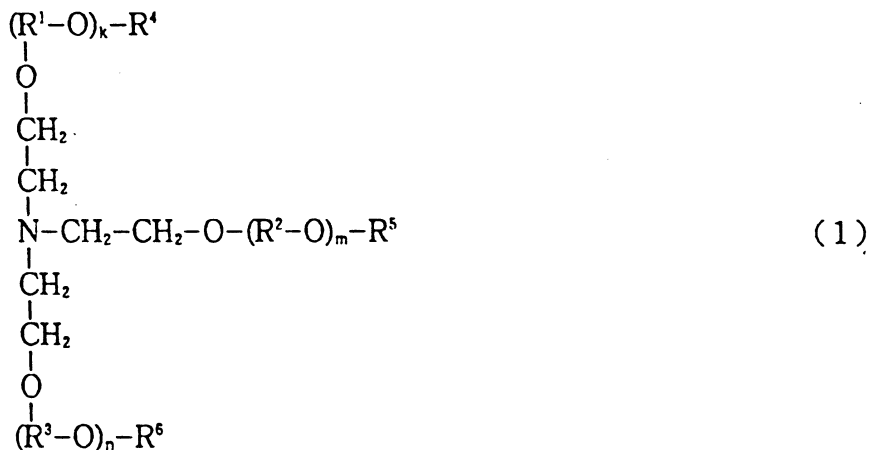
五、發明說明(4)



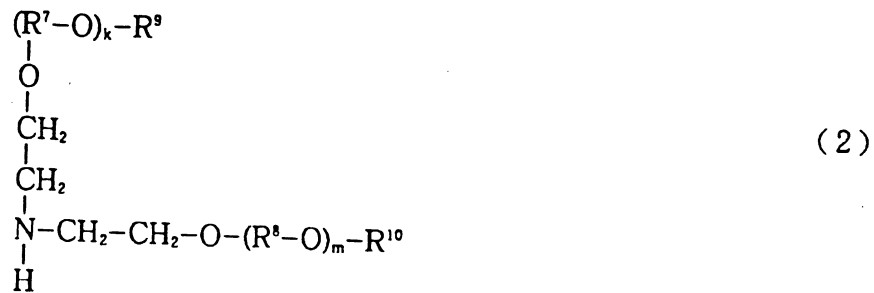
又，負型光阻之情形中，則有與正型不同之問題，例如 P E D 時圖型上部因膜衰減而形成圖型，或於鹼性基板上靠近基板部份產生凹構狀外形，使得圖型產生傾倒之現象。此種情形可能是因為圖型變成圖型之部份或凹槽部份之架橋反應降低而使溶解發生。

本發明即為改善上述情形之發明，並以提供一種具有防止膜衰減之效果，及擴大焦點範圍之光阻材料為發明之同的。

本發明者們，為達上述目的經深入檢討之結果，得知下式(1)或(2)所示具有聚醚基之胺對防止光阻膜之衰減具有極佳之效果，特別是對獨立圖型之焦點範圍具有極佳之擴大效果，因而達成本發明。

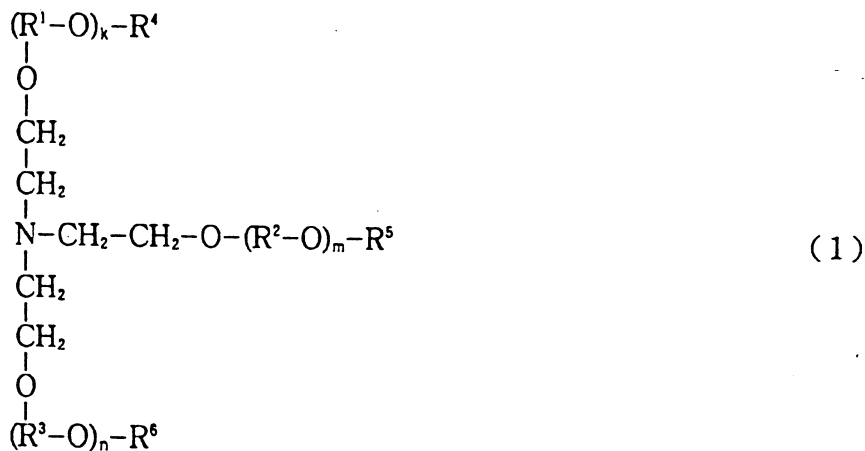


五、發明說明 (5)

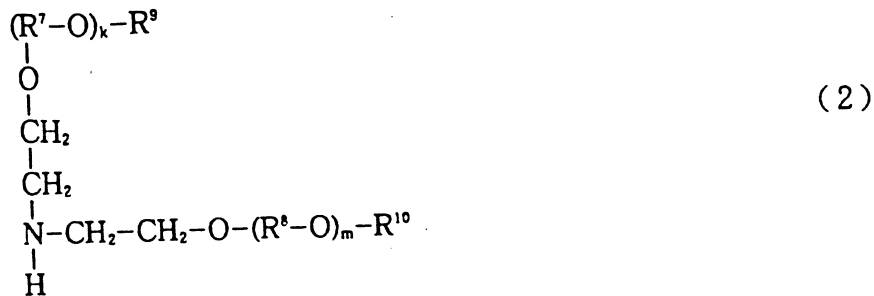


(式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 為各自獨立之直鏈、支鏈或環狀之碳數 1 ~ 20 之伸烷基、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 為氫原子、碳數 1 ~ 20 之烷基或胺基、 R^4 與 R^5 、 R^5 與 R^6 、 R^4 與 R^6 、 R^4 與 R^5 與 R^6 、 R^9 與 R^{10} 可各自鍵結形成環； k 、 m 、 n 各自為 0 ~ 20 之整數；但 k 、 m 、 $n = 0$ 時， R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 不含有氫原子)。

因此，本發明係提供以下之增強化學性之正型光阻材料。〔I〕一種光阻材料，其係含有 1 種或 2 種以上選自下式 (1) 或 (2) 之鹼性化合物。



五、發明說明(6)



(式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 為各自獨立之直鏈、支鏈或環狀之碳數1~20之伸烷基、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 為氫原子、碳數1~20之烷基或胺基、 R^4 與 R^5 、 R^5 與 R^6 、 R^4 與 R^6 、 R^4 與 R^5 與 R^6 、 R^9 與 R^{10} 可各自鍵結形成環； k 、 m 、 n 各自為0~20之整數；但 k 、 m 、 $n=0$ 時， R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 不含有氫原子)。

[I I] 一種光阻材料，其係含有，(A) 上記 [I] 所載之鹼性化合物，

(B) 有機溶劑，

(C) 一種具有由酸不穩定基保護之酸性官能基的鹼不溶性或難溶性之樹脂，其中，該酸不穩定基解離時可形成鹼可溶性之基礎樹脂，

(D) 酸產生劑。

[I I I] 如上記 [I I] 所載之光阻材料，其中 (C) 成分樹脂中之酸不穩定基係由下式 (3) 所示基團，下式 (4) 所示基團，碳數4~20之3級烷基，各烷基之碳數為1~6之三烷基、矽烷基、及碳數4~20之羧烷基中所選出之基團，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7)



(其中， R^{11} 、 R^{12} 為氫原子或碳數 1 ~ 18 之直鏈、支鏈或環狀烷基、 R^{13} 為碳數 1 ~ 18 之可具有雜原子之 1 價烴基、 R^{11} 與 R^{12} 、 R^{11} 與 R^{13} 、 R^{12} 與 R^{13} 可形成環，形成環時， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 各自為直鏈或支鏈之伸烷基； R^{14} 為碳數 4 ~ 12 之三級烷基、各烷基之碳數為 1 ~ 6 之三烷基甲矽烷基、及碳數 4 ~ 20 之羧烷基或上式 (3) 所示基團；又， z 為 0 ~ 6 之整數)。

[I V] 一種光阻材料，其係含有，(A) 上記 [I] 所載之鹼性化合物，

(B) 有機溶劑，

(C) 一種苯酚性羥基中氫原子之 10 莫耳% 以上受下式 (3) 所示酸不穩定基所取代，且剩餘之苯酚性羥基中氫原子之 0 莫耳% 以上之比例受下式 (5 a) 或 (5 b) 所示具有 C - O - C 基之交聯基於分子內及 / 或分子間形成交聯之重量平均分子量為 5,000 ~ 100,000 之基礎樹脂，

(D) 酸產生劑

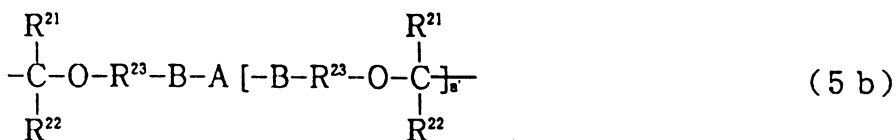
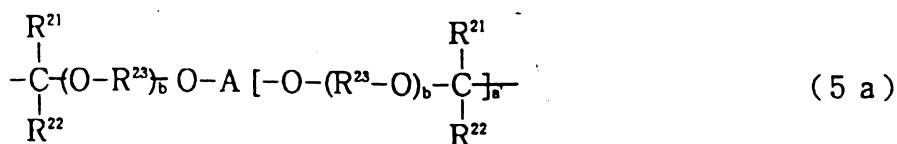
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)



(式中， R^{11} ， R^{12} 為各自獨立氫原子或碳數 1 ~ 18 之直鏈、支鏈或環狀之烷基， R^{13} 為碳數 1 ~ 18 之具有雜原子之 1 價烴基， R^{11} 與 R^{12} 、 R^{11} 與 R^{13} 、 R^{12} 與 R^{13} 可形成環，形成環時， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 各自為碳數 1 ~ 18 之直鏈或支鏈伸烷基)；



(式中， R^{21} 、 R^{22} 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀之烷基；又， R^{21} 與 R^{22} 可形成環，形成環時， R^{21} 、 R^{22} 為碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈伸烷基； R^{23} 為碳數 1 ~ 10 之直鏈、支鏈或環狀伸烷基， b 為 0 或 1 ~ 10 之整數； A 為， a 價之碳數 1 ~ 50 之脂肪族或脂環式飽合烴基、芳香烴基或雜環基、此些基團中可夾有雜原子、或與碳原子鍵結之氫原子中一部份可被羥基、羧基、羰基或氟原子所取代； B 為， $-\text{CO}-\text{O}-$ ， $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 或 $-\text{NHCONH}-$ 。 a 為 2 ~ 8， a 為 1 ~ 7 之整數)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9)

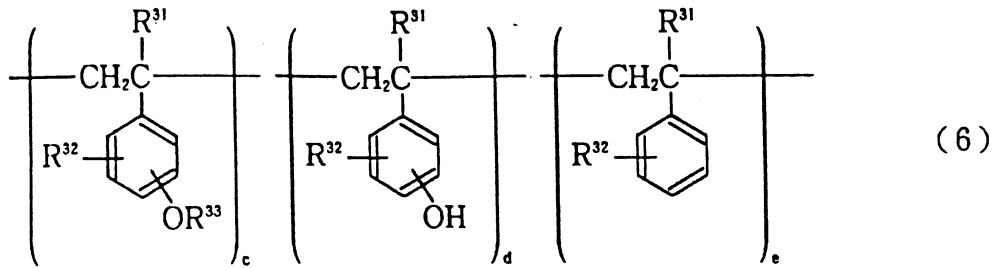
[V] 一種光阻材料，其係含有，(A) 上記 [I] 所載之鹼性化合物，

(B) 有機溶劑

(C) 上式 [I I]、[I I I] 或 [I V] 記載之基礎樹脂，

(D) 酸產生劑，

(E) 下式 (6) 所示之具有重覆單元之重量平均分子量為 3,000 ~ 300,000 之高分子化合物，



(式中， R^{31} 為氫原子或甲基、 R^{32} 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基； R^{33} 為與 $-\text{C}\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{O}\text{R}^{13}$ 不同之酸不穩定基， c 及 e 為 0 或正數； d 為正數， $c + d + e = 1$ ，且 $0.5 \leq d / (c + d + e) \leq 1.0$)。

[V I] 如上記 [I I] 至 [V] 任一項之光阻材料，其可再含有具有酸不穩定基之溶解阻礙劑。

[V I I] 一種光阻材料，其係含有 (A) 上記 [I] 之鹼性化合物，

(B) 有機溶劑，

(G) 鹼可溶性樹脂，

(D) 酸產生劑，

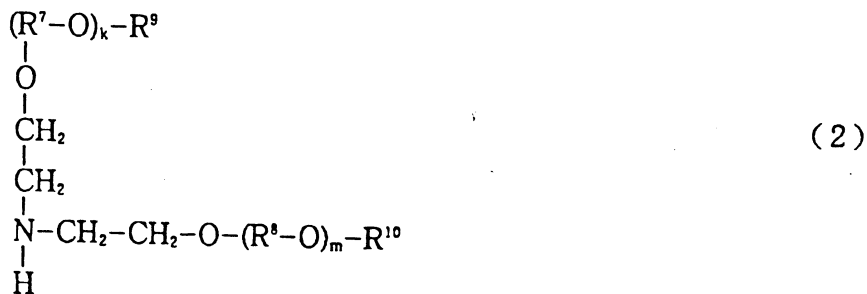
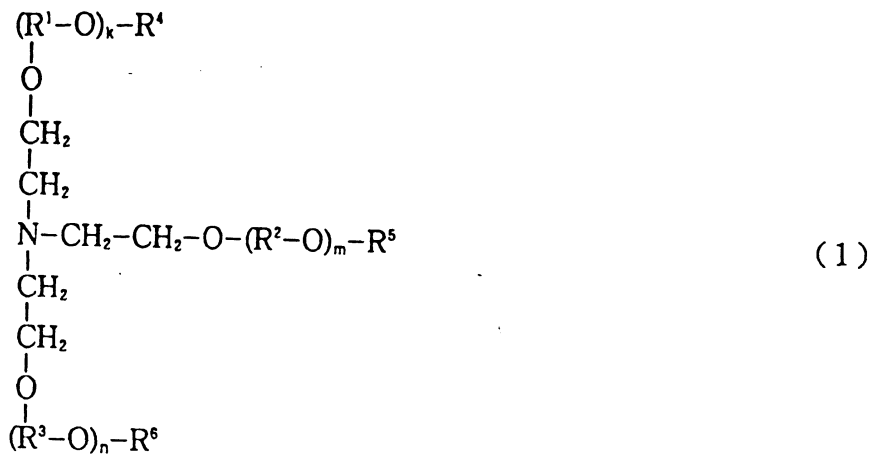
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

(H) 以酸反應產生交聯之化合物。

以下將對本發明作更詳細之說明，即，本發明之光阻材料，係添加 1 種或 2 種以上由下式 (1) 及 (2) 所示鹼性化合物 (A) 所選出之物。



(式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 為各自獨立之直鏈、支鏈或環狀之碳數 1 ~ 20 之伸烷基， R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 為氫原子、碳數 1 ~ 20 之烷基或胺基、 R^4 與 R^5 、 R^5 與 R^6 、 R^4 與 R^6 、 R^4 與 R^5 與 R^6 、 R^9 與 R^{10} 可各自鍵結形成環； k 、 m 、 n 各自為 0 ~ 20 之整數；但 k 、 m 、 $n = 0$ 時， R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 不含有氫原子)。

其中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 之伸烷基以碳數 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

~ 20，較佳為 1 ~ 10，更佳為 1 ~ 8 之基團為宜，具體而言，例如伸甲基、伸乙基、n - 伸丙基、異丙基、n - 伸丁基、異丁基、n - 伸戊基、異伸戊基、伸己基、伸壬基、伸癸基、環己亞基、環戊亞基等等。

又， R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 之烷基，以碳數 1 ~ 20，較佳為 1 ~ 8，更佳為 1 ~ 6 之基團為宜，其可為直鏈、支鏈或環狀基團皆可。具體而言，例如甲基、乙基、n - 丙基、異丙基、n - 丁基、異丁基、tert - 丁基、n - 戊基、異戊基、己基、壬基、癸基、十二烷基、十三烷基、環戊基、環己基等。

又， R^4 與 R^5 、 R^5 與 R^6 、 R^4 與 R^6 、 R^4 與 R^5 與 R^6 、 R^9 與 R^{10} 形成環時， R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 各自為碳數 1 ~ 20，較佳為 1 ~ 8，最佳為 1 ~ 6 之伸烷基，又此些環為碳數 1 ~ 6，特別是具有支鏈之 1 ~ 4 烷基亦可。

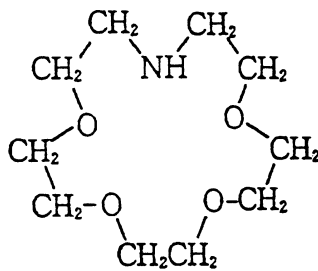
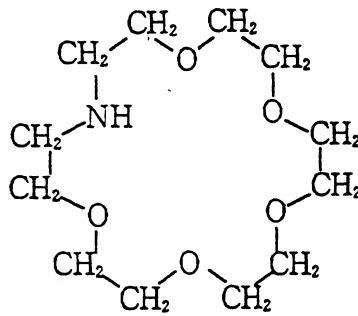
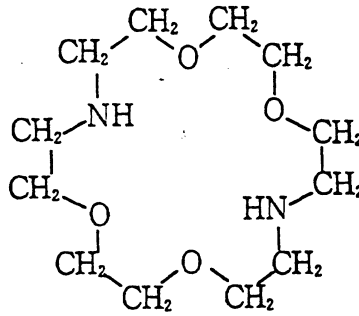
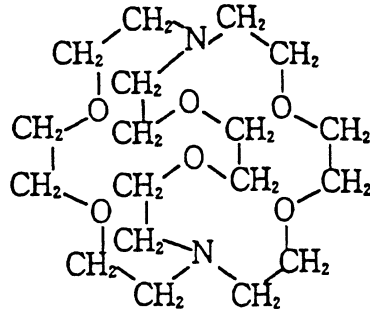
k、m、n 各自為 0 ~ 20 之整數，較佳為 1 ~ 10，最佳為 1 ~ 8 之整數。

上式 (1)、(2) 化合物中具體之例則如下所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)



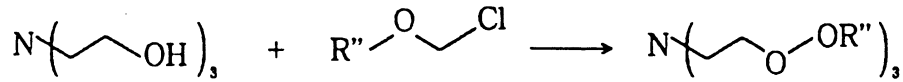
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(14)

製造上述鹼性化合物之方法，例如將三乙醇胺於鹼存在下與氯甲醚類反應等方法。



(R'' 爲，(R¹-O)_x-R⁴、(R²-O)_m-R⁵、或(R³-O)_n-R⁶。

其中，反應溶劑係使用四氫呋喃，N，N-二甲基甲醯胺、二甲基亞碲等等，反應溫度爲-78℃~100℃，而以-20℃~80℃下反應爲佳。又，反應時間一般爲0.5~2.4小時。

上述反應中，鹼可使用三乙胺、二異丙胺等較三乙醇胺 p k a 值更高之有機鹼，無機鹼則以氫化鈉、鉀 t - 丁氧化物等爲佳。氯甲醚類如上述內容，可爲氯甲基甲醚 (M O M C l)，氯甲基 (2 - 甲氧乙氧基) 甲醚 (M E M C l) 等，此些氯甲醚類係將對應之醇以甲醛、氯化氫縮合之方法，或將對應之醇以甲基甲硫化後，將 C l / C C l₄ 之 C - S 鍵結以加氫分解之方法，或將對應之甲醚以氯化磺醯 (S O₂ C l₂) 氯化等公知方法製得。

又，式 (2) 之鹼性化合物亦可依上述方法合成。

本發明之光阻材料，爲含有一種或2種以上之上記鹼性化合物。其中，光阻材料可爲正型或負型，其中又以增強化學可者爲佳。

此光阻材料例如含有，

(A) 一種或2種以上之式 (1) 及 (2) 之鹼性化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

合物，

(B) 有機溶劑，

(C) 基礎樹脂，

(D) 酸產生劑；及必要時可再含有，

(E) 與上記 (C) 成份不同，並與 (C) 成份共同構成基礎樹脂之高分子化合物；或含有，

(A) 一種或 2 種以上之上式 (1) 及 (2) 之鹼性化合物，

(B) 有機溶劑，

(C) 鹼可溶性樹脂 (基礎樹脂) ，

(D) 酸產生劑，

(H) 以酸反應產生交聯之化合物，之增強化學性之負型光阻材料。

其中，添加入 (A) 成份光阻材料之式 (1) 、 (2) 之鹼性化合物之添加量，對全基礎樹脂 100 重量份為 0.001 ~ 10 重量份為佳，更佳為 0.01 ~ 1 重量份，少於 0.01 重量份時，無法得到防止膜衰減之效果，及進點範圍之擴大效果。

用於 (B) 成份光阻材料之有機溶劑，例如可溶解酸產生劑、基礎樹脂、溶解阻礙劑之有機溶媒皆可使用。此有機溶媒例如環己酮、甲基 - 2 - n - 戊酮等酮類、3 - 甲氧丁醇、3 - 甲基 - 3 - 甲氧丁醇、1 - 甲氧基 - 2 - 丙醇、1 - 乙氧基 - 2 - 丙醇等醇類、丙二醇 - 甲醚、乙二/醇 - 甲醚、丙二醇 - 乙醚、乙二/醇 - 乙醚、丙二醇二甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

醚、二乙二醇-甲醚等醚類，丙二醇-甲醚乙酸酯、丙二醇-乙醚乙酸酯、乳酸酯、丙酮酸酯、醋酸丁酯、3-甲氧基丙酸乙酯、醋酸 t e r t - 丁酯、丙酸 t e r t - 丁酯、丙二醇-1-t e r t - 丁醚乙酸酯等酯類，其可單獨1種或2種以上混合使用，但並不限於此。本發明中，此些有機溶劑中對酸產生劑溶解性最佳者為二乙二醇二甲醚或1-乙氧基-2-丙醇、乳酸乙酯等，可作為安全溶劑之丙二醇-甲醚乙醇酯及其混合混劑亦較合於使用。

有機溶劑之使用量，對基礎樹脂（上記（C）成份與（E）成份之總量，以下同）100份（重量份，以下同）為100~5,000份，特別是300~2,000份為佳。

本發明中，上記（C）成份之基礎樹脂，係為具有受酸不穩定基之酸性官能基之鹼不溶性或難燃性樹脂，而以使用酸不穩定基解離後為鹼可溶性之樹脂為佳。此樹脂又以聚羥基苯乙烯或其衍生物之苯酚性樹脂之一部份受酸不穩定基保護者為佳。此時，基礎樹脂之重量平均分子量以5,000~100,000為佳，未達5000時成膜性，解像性會有劣化情形，超過100,000時則解像性亦有劣化情形。

上記基礎樹脂之酸不穩定基，例如由下式（3）所示基團，下式（4）所示基團，碳數4~20之3級烷基，各烷基為碳數1~6之三烷基矽烷基，及碳數4~20之羰基中所選出之1種或2種以上基團為佳，基礎樹脂之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (17)

苯酚性羥基中氫原子之 0 莫耳% 以上，更佳為 1 2 莫耳% 以上，最佳為 1 5 莫耳% 以上受式 (3) 等酸不穩定基取代者為佳。又，基礎樹脂中苯酚性羥基之氫原子受式 (3) 等酸不穩定基取代之上限為 8 0 莫耳%，特別是以 7 0 莫耳% 為佳。



(式中， R^{11} 、 R^{12} 為氫原子或碳數 1 ~ 1 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基， R^{13} 為碳數 1 ~ 1 8 之可具有雜原子之 1 價烴基， R^{11} 與 R^{12} 、 R^{11} 與 R^{13} 、 R^{12} 與 R^{13} 可形成環，形成環時， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 各自為碳數 1 ~ 1 8 之直鏈或支鏈伸烷基； R^{14} 為碳數 4 ~ 1 2 之三級烷基，各烷基為碳數 1 ~ 6 之三烷基矽烷基，及碳數 4 ~ 2 0 之羧烷基或上式 (3) 所示基團；又， z 為 0 ~ 6 之整數)

其中，碳數 1 ~ 1 8 之烷基例如，甲基、乙基、 n -丙基、異丙基、 n -丁基、異丁基、 t ert-丁基、 n -戊基、異戊基、己基、壬基、癸基、環戊基、環己基等等；又， R^{11} 與 R^{12} 、 R^{11} 與 R^{13} 、 R^{12} 與 R^{13} 形成環時， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 各自為碳數 1 ~ 1 8，更佳為 1 ~ 1 2，最佳為 1 ~ 8 之伸烷基，又環中一部份碳數 1 ~

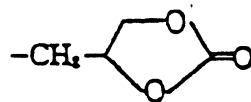
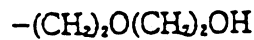
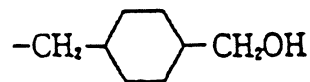
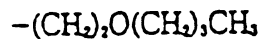
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

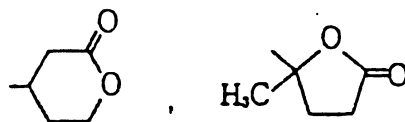
8，特別是碳數 1 ~ 4 之烷基可具有支鏈。

R^{1 3} 之可具有雜原子之 1 價烴基，例如直鏈、支鏈或環狀烷基、苯基、p-甲苯基、p-乙苯基、p-甲氧苯基等烴氧基取代之苯基等未取代或取代之芳基、苄基、苯乙基等芳烴基等，或此些基團中具有氧原子、或與碳原子鍵結之氫原子受羥基取代、2 個氫原子受氧原子取代形成羰基之下式所示烷基等等。



又，R^{1 4} 之碳數 4 ~ 20 之三級烷基例如 t e r t - 丁基，1-甲基環己基、2-(2-甲基)金剛烷基、t e r t - 戊基等。

R^{1 4} 之各烷基各自為碳數 1 ~ 6 之三烷基矽烷基，例如三甲基甲矽烷基、三乙基矽烷基、二甲基-t e r t - 丁基矽烷基等。R^{1 4} 之碳數 4 ~ 20 之羰烷基例如 3-羰烷基、或下式所示基團。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

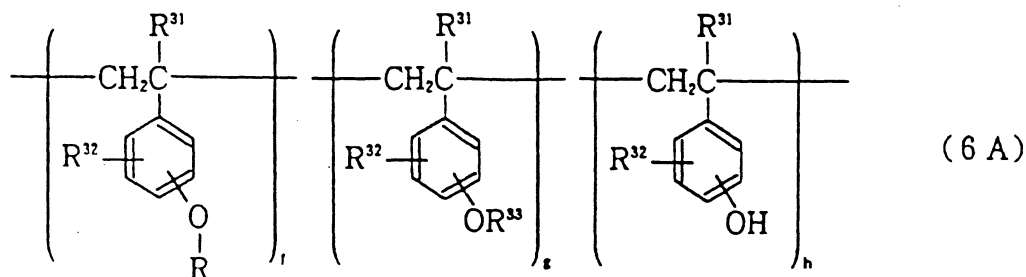
訂

五、發明說明 (19)

具體之式 (3) 酸不穩定基，例如，1 - 甲氧乙基、1 - 乙氧乙基、1 - n - 丙氧乙基、1 - 異丙氧乙基、1 - n - 丁氧乙基、1 - 異丁氧乙基、1 - s e c - 丁氧乙基、1 - t e r t - 丁氧乙基、1 - t e r t - 戊氧乙基、1 - 乙氧基 - n - 丙基、1 - 環己氧乙基、1 - 甲氧丙基、1 - 乙氧丙基、1 - 甲氧基 - 1 - 甲基 - 乙基、1 - 乙氧基 - 1 - 甲基 - 乙基等直鏈或支鏈縮醛基、2 - 四氫呋喃基、2 - 四氫吡喃基等環狀縮醛基等，其中較佳為 1 - 乙氧乙基、1 - n - 丁氧乙基、1 - 乙氧丙基等。

又，上式 (4) 之酸不穩定基例如，t e r t - 丁氧羰基、t e r t - 丁氧羰甲基、t e r t - 戊氧羰基、t e r t - 戊氧羰甲基、1 - 乙氧乙氧羰甲基、2 - 四氫吡喃氧代羰甲基、2 - 四氫呋喃氧代羰甲基等等。又，酸不穩定基之碳數 4 ~ 20 之三級烷基、各烷基為碳數 1 ~ 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 ~ 20 之羰烷基等，則與 R¹⁴ 所說明之內容相同。

上述基礎樹脂中，以下式 (6 A) 所示基團為佳。



式中，R 為上式 (3) 及 / 或 (4) 所示酸不穩定基，R³¹ 為氫原子或甲基、R³² 為氫原子、碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基，R³³ 為與上式 (3) 或 (4) 不同

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

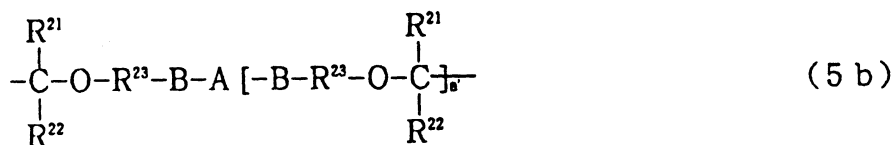
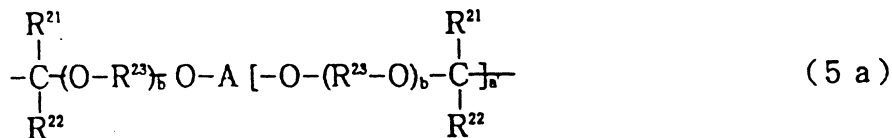
五、發明說明(20)

之酸不穩定基，例如 t e r t - 丁氧基等烷氧基、三甲基矽烷基等烷基矽烷基、t e r t - 丁氧羰基、t e r t - 丁氧羰甲基等 t e r t - 丁基衍生物。

f 為正數，g 為 0 或正數，h 為正數、 $f + g + h = 1$ 。又，對 f、g、h 全體之 f 值（式(3)或(4)所示酸不穩定基之比例）則如前所述，g、h 較佳為

$0 \leq g / (f + g + h) \leq 0.5$ ，更佳為 $0 \leq g / (f + g + h) \leq 0.4$ ， $0.4 \leq h / (f + g + h) \leq 0.9$ ，更佳為 $0.6 \leq h / (f + g + h) \leq 0.8$ 。g 對全體之比例超過 0.5，h 對全體之比例超過 0.9，或 h 對全體之比例未達 0.4 時，鹼溶解速度之反差降低，而使解像度惡化。f、g、h 值在上述範圍內作適當選擇時，可對圖型之尺寸控制、圖型形狀之控制作隨意之組合。

又，基礎樹脂(C)可使用受上式(3)之酸不穩定基部份保護，且剩餘之苯酚性羥基中氫原子之 0 莫耳%以上，較佳為 0.2 ~ 30 莫耳%，更佳為 1 ~ 30 莫耳%，最佳為 3 ~ 20 莫耳%，受下式(5a)、(5b)所示具有 C-O-C 基之交聯基於分子間或分子內交聯之化合物。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(21)

(式中， R^{21} 、 R^{22} 為氫原子或碳數1~8之直鏈、支鏈或環狀烷基；又， R^{21} 與 R^{22} 可形成環，形成環時， R^{21} 、 R^{22} 為碳數1~8之直鏈或支鏈伸烷基， R^{23} 為碳數1~10之直鏈、支鏈或環狀伸烷基、 b 為0或1~10之整數； A 為 a 價之碳數1~50之脂肪族或脂環式飽合烴、芳香族烴基或雜環基，此基團中可夾有雜原子，或與碳原子鍵結之氫原子之一部份受羥基、羧基、羰基或氟原子所取代。 B 為 $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 或 $-NHCONH-$ ； a 為2~8， a' 為1~7之整數)。

此情形中，碳數1~8之烷基則如上述烷基之內容相同。又， R^{21} 與 R^{22} 形成環時，環之碳數為3~20，較佳為4~8，又環中一部份碳數1~8，特別是1~4之烷基可具有支鏈。

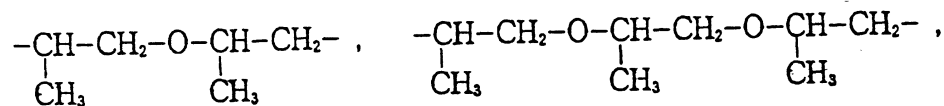
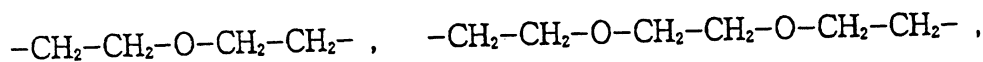
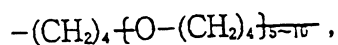
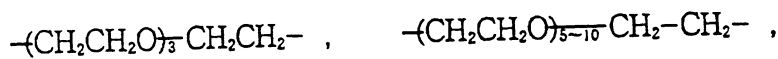
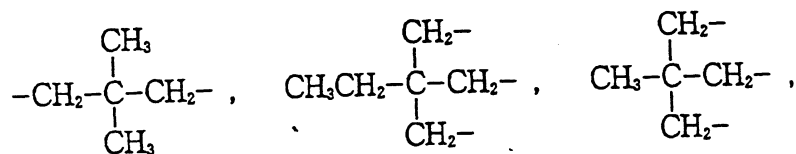
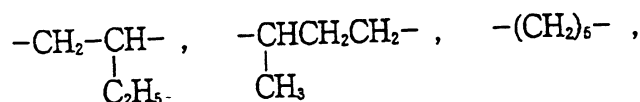
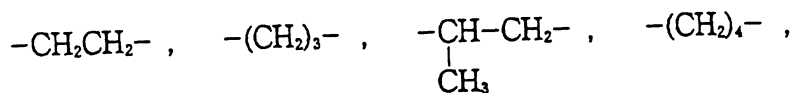
A 之 a 價有機基，具體而言，烴基中較佳為碳數1~50，特別是1~40之可夾有 O 、 NH 、 $N(CH_3)$ 、 S 、 SO_2 等雜原子之未取代，或受羥基、羧基、羰基或氟原子取代之伸烷基，較佳為碳數6~50，特別是6~40之伸芳基，此伸烷基與伸芳基鍵結之基團，與上記各基團碳原子鍵結之氫原子經解離後之 a'' 價(a'' 為3~8之整數)基團，或 a 價之雜環基，此雜環基與上記烴基鍵結而得之基團等等。

其具體之例示，例如以 A 表示之下列基團。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

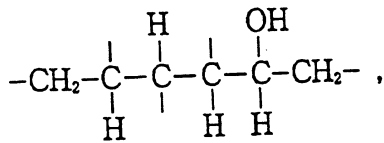
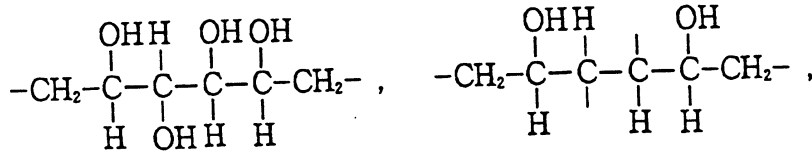
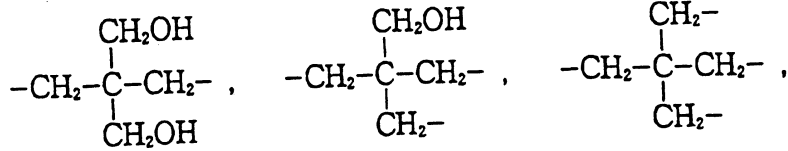
五、發明說明(22)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

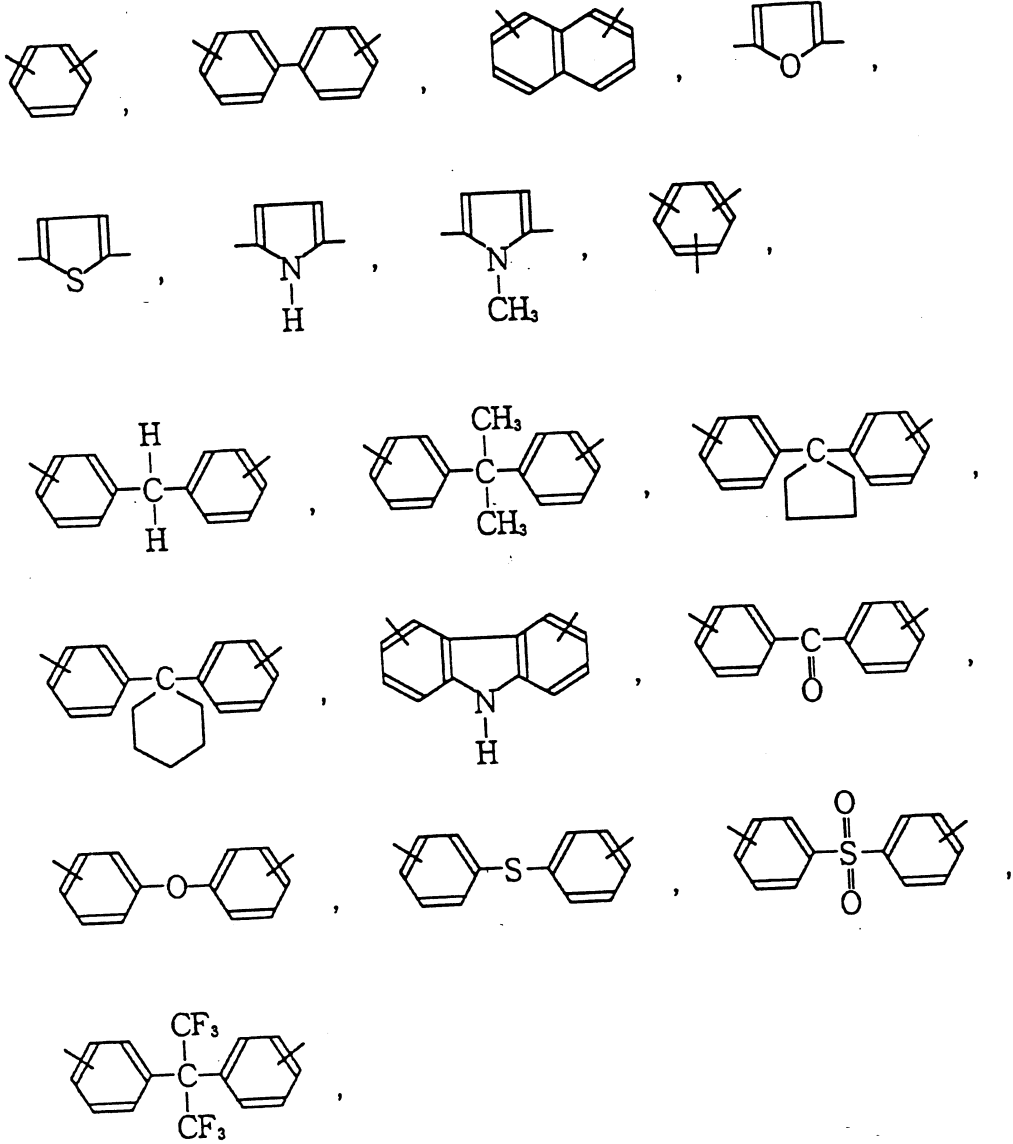
五、發明說明(23)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (24)

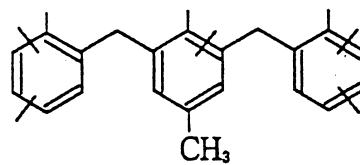
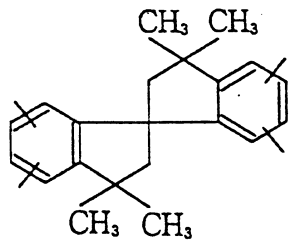
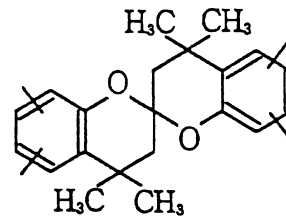
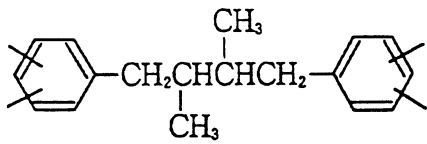
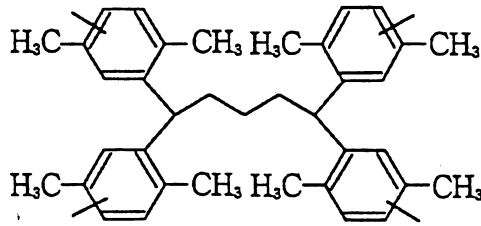
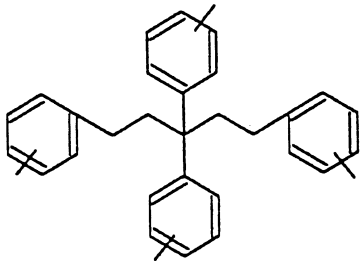
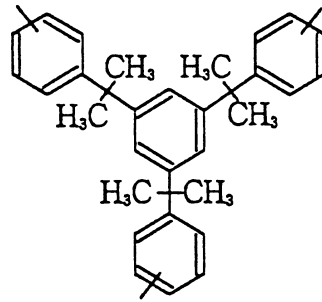
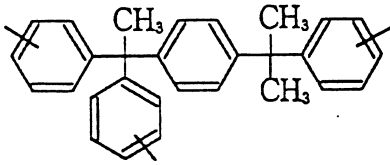
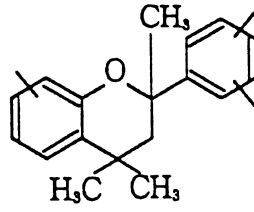
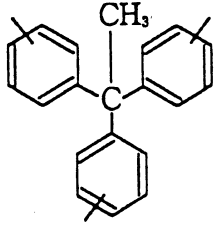


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (25)

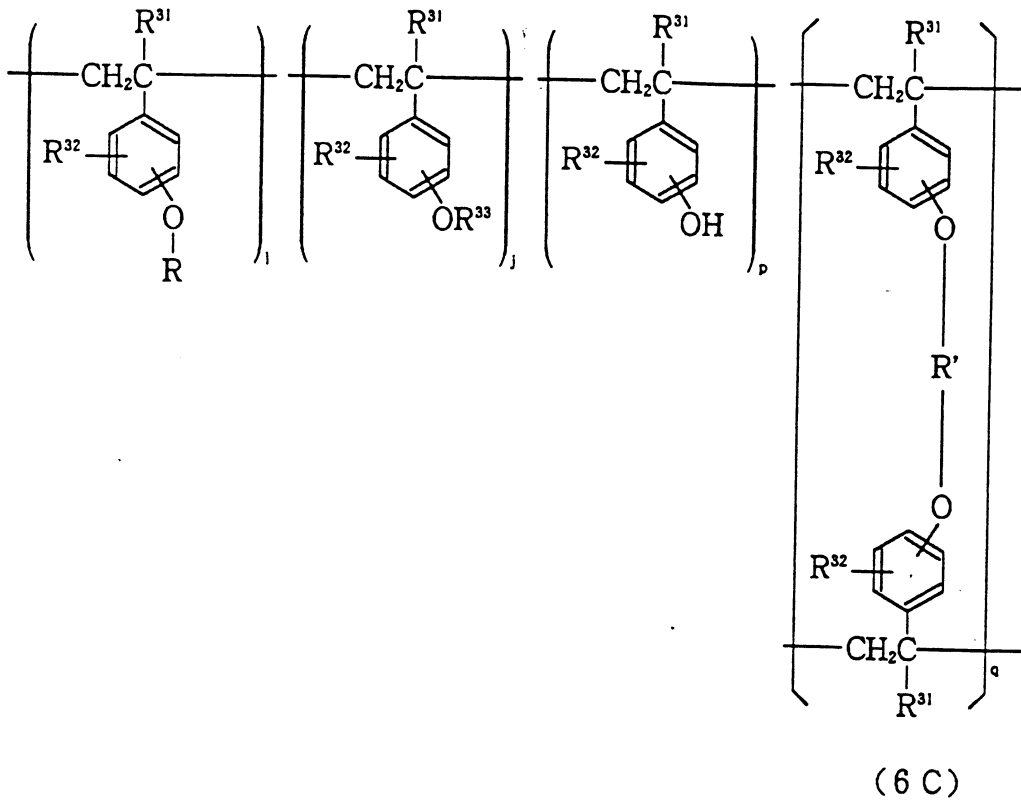
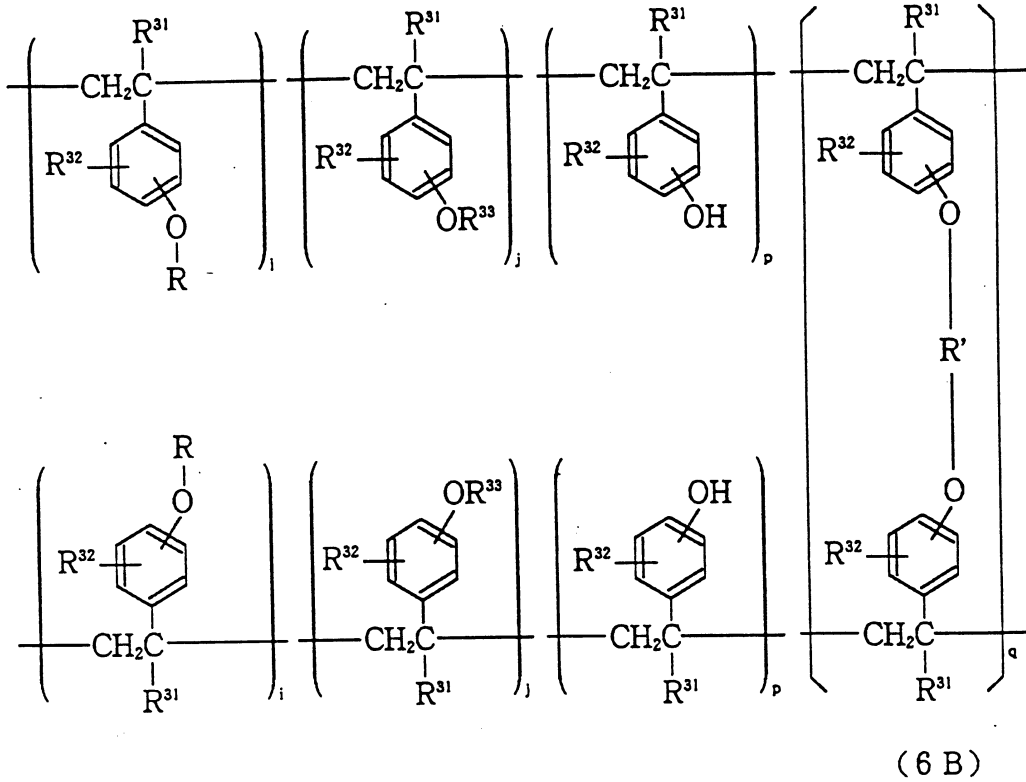


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (26)

上記基礎樹脂中，以下式 (6 B)、(6 C) 所示樹脂為佳。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (27)

式中， R 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 具有與上述內容相同之意義， R^1 為(5a)或(5b)之交聯基； i 為正數， j 為0或正數， p 、 q 為正數， $i + j + p + q = 1$ ；又， i 、 q 對 i 、 j 、 p 、 q 全體之比例(式(3)或(4)所示酸不穩定基之比例，式(5a)或(5b)之交聯基之比例)則如上述內容所示， j 、 p 較佳為 $0 \leq j / (i + j + p + q) \leq 0.5$ ，更佳為 $0 \leq j / (i + j + p + q) \leq 0.4$ ， $0.4 \leq p / (i + j + p + q) \leq 0.9$ ，更佳為 $0.6 \leq p / (i + j + p + q) \leq 0.8$ 。 j 對全體之比例超過0.5， p 對全體之比例超過0.9，或 p 對全體之比例未達0.4時，鹼溶解速度之反差降低，而使解像度惡化。 i 、 j 、 p 、 q 值在上述範圍內作適當選擇時，可對圖型之尺寸控制，圖型形狀之控制作隨意之組合。

(D)成份之酸產生劑，則例如下式(7)之鎊鹽，式(8)之二偶氮甲烷衍生物，式(9)之乙二肟衍生物， β -酮磺酸衍生物、二磺酸衍生物、硝苄基磺酸酯衍生物、磺酸酯衍生物、亞胺基磺酸酯衍生物等。



(其中， R^{40} 為碳數1~12之直鏈、支鏈或環狀烷基，碳數6~12之芳基或碳數7~12之芳烷基， M^+ 為鎊或硫， K^- 為非親核性對向離子， r 為2或3)。

R^{40} 之烷基例如甲基、乙基、丙基、丁基、環己基、 α -羰基環己基、降冰片烷基、金剛烷基等。芳基例如苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(28)

基、p-甲氧苯基、m-甲氧苯基、o-甲氧苯基、乙氧苯基、p-tert-丁氧苯基、m-tert-丁氧苯基等烷氧苯基；2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-tert-丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等烷基苯基等。芳烷基例如苄基、苯甲基等。K⁻之非親核性對向離子為氯化物離子、溴化物離子之鹵化物離子、三聚物、1,1,1-三氟乙烷磺酸鹽、全氟丁烷磺酸鹽等氟烷磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、1,2,3,4,5-五氟苯磺酸鹽等芳基磺酸鹽、甲磺酸鹽、丁烷磺酸鹽等烷基磺酸鹽等。



(其中，R⁴¹、R⁴²為碳數1~12之直鏈、支鏈或環狀之烷基或鹵化烷基、碳數6~12之芳基或鹵化芳基或碳數7~12之芳烷基)。

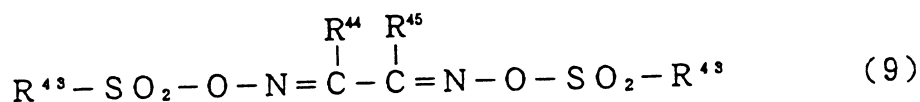
R⁴¹、R⁴²之烷基例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、環戊基、環己基、降冰片烷基、金剛烷基等。鹵化烷基例如三氟甲基、1,1,1-三氟乙基、1,1,1-三氯乙基、全氟丁基等。芳基例如苯基、p-甲氧基苯基、m-甲氧基苯基、o-甲氧基苯基、乙氧基苯基、p-tert-丁氧基苯基、m-tert-丁氧基苯基等烷氧基苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-tert-丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等烷基苯基等。鹵化芳基例如氟苯基、氯苯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (29)

、 1 ， 2 ， 3 ， 4 ， 5 - 五 氟 苯 基 等 。 苯 烷 基 例 如 苄 基 、 苯 甲 基 等 。



(其中 ， R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 為 碳 數 1 ~ 12 之 直 鏈 、 支 鏈 或 環 狀 烷 基 或 鹵 化 烷 基 ， 碳 數 6 ~ 12 之 芳 基 或 鹵 化 芳 基 或 碳 數 7 ~ 12 之 芳 烷 基 。 又 ， R^{44} 、 R^{45} 可 相 互 鍵 結 形 成 環 ， 形 成 環 時 ， R^{44} 、 R^{45} 各 自 表 示 碳 數 1 ~ 6 之 直 鏈 或 支 鏈 伸 烷 基) 。

R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 之 烷 基 、 鹵 化 烷 基 、 芳 基 、 鹵 化 芳 基 、 芳 烷 基 ， 為 與 R^{41} 、 R^{42} 所 說 明 之 基 團 相 同 。 又 ， R^{44} 、 R^{45} 之 伸 烷 基 例 如 伸 甲 基 、 伸 乙 基 、 伸 丙 基 、 伸 丁 基 、 伸 己 基 等 。

具 體 而 言 ， 例 如 三 氟 甲 烷 磺 酸 二 苯 基 磺 鎂 、 三 氟 甲 烷 磺 酸 (p - t e r t - 丁 氧 苯 基) 苯 基 磺 鎂 、 p - 甲 苯 磺 酸 二 苯 基 磺 鎂 、 p - 甲 苯 磺 酸 (p - t e r t - 丁 氧 苯 基) 苯 基 磺 鎂 、 三 氟 甲 烷 磺 酸 三 苯 基 鎂 、 三 氟 甲 烷 磺 酸 (p - t e r t - 丁 氧 苯 基) 二 苯 基 鎂 、 三 氟 甲 烷 磺 酸 雙 (p - t e r t - 丁 氧 苯 基) 苯 基 鎂 、 三 氟 甲 烷 磺 酸 三 (p - t e r t - 丁 氧 苯 基) 鎂 、 p - 甲 苯 磺 酸 三 苯 基 鎂 、 p - 甲 苯 磺 酸 (p - t e r t - 丁 氧 苯 基) 二 苯 基 鎂 、 p - 甲 苯 磺 酸 雙 (p - t e r t - 丁 氧 苯 基) 苯 基 鎂 、 p - 甲 苯 磺 酸 三 (p - t e r t - 丁 氧 苯 基) 鎂 、 九 氟 丁 烷 磺 酸 三 苯 基 鎂 、 丁 烷 磺 酸 三 苯 基 鎂 、 三 氟 甲 烷 磺 酸 三 甲 基 鎂 、 p

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (30)

- 甲苯磺酸三甲基銻、三氟甲烷磺酸環己甲基 (2 - 羰環己基) 銻、p - 甲苯磺酸己甲基 (2 - 羰環己基) 銻、三氟甲烷磺酸二甲基苯基銻、p - 甲苯磺酸二甲基苯基銻、三氟甲烷磺酸二環己基苯基銻、p - 甲苯磺酸二環己基苯基銻、三氟甲烷磺酸三萘基銻、三氟甲烷磺酸環己甲基 (2 - 羰環己基) 銻、三氟甲烷磺酸 (2 - 降冰片烷基) 甲基 (2 - 羰環己基) 銻、乙烯雙 [甲基 (2 - 羰環己基) 銻三氟甲烷磺酸酯]、1, 2 - 萘基羧甲基四氫硫鹽三聚物等鎘鹽、雙 (苯磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (p - 甲苯磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (二甲苯磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (環己磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (環戊磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (n - 丁基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (異丁基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (sec - 丁基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (n - 丙基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (異丙基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (tert - 丁基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (n - 戊基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (異戊基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (sec - 戊基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (tert - 戊基磺醯基) 二偶氮甲烷、1 - 環己基磺醯基 - 1 - (tert - 丁基磺醯基) 二偶氮甲烷、1 - 環己基磺醯基 - 1 - (tert - 戊基磺醯基) 二偶氮甲烷、1 - tert - 戊基磺醯基 - 1 - (tert - 丁基磺醯基) 二偶氮甲烷等二偶氮甲烷衍生物。雙 - o - (p - 甲苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (p - 甲苯磺醯基) - α - 二苯基乙二肟、雙 - o - (p - 甲苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(31)

磺醯基) - α - 二環己基乙二肟、雙 - o - (p - 甲苯磺醯基) - 2, 3 - 戊二醇乙二肟、雙 - o - (p - 甲苯磺醯基) - 2 - 甲基 - 3, 4 - 戊二醇乙二肟、雙 - o - (n - 丁烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (n - 丁烷磺醯基) - α - 二苯基乙二肟、雙 - o - (n - 丁烷磺醯基) - α - 二環己基乙二肟、雙 - o - (n - 丁烷磺醯基) - 2, 3 - 戊二醇乙二肟、雙 - o - (n - 丁烷磺醯基) - 2 - 甲基 - 3, 4 - 戊二醇乙二肟、雙 - o - (甲烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (三氟甲烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (1, 1, 1 - 三氟乙烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (t e r t - 丁烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (全氟辛烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (環己烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (p - 氟基苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (p - t e r t - 丁基苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (二甲苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (苄烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟等乙二肟衍生物。雙萘基磺醯基甲烷、雙三氟甲基磺醯基甲烷、雙甲基磺醯基甲烷、雙乙基磺醯基甲烷、雙丙基磺醯基甲烷、雙異丙基磺醯基甲烷、雙 - p - 甲苯磺醯基甲烷、雙苯磺醯基甲烷等雙硫衍生物、2 - 環己基羧基 - 2 - (p - 甲苯磺醯基) 丙烷、2 - 異丙基磺醯基 - 2 - (p - 甲苯磺醯基) 丙烷等 β - 氧磺衍生物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(32)

二苯二磺、二環己基二磺等二磺衍生物、p-甲苯磺酸2,6-二腈苯酯、p-甲苯磺酸2,4-二腈苯酯等腈苯基磺酸酯衍生物、1,2,3-三(甲烷磺醯基氧)苯、1,2,3-三(三氟甲烷磺醯基氧)苯、1,2,3-三(p-甲苯磺醯基氧)苯等磺酸酯衍生物、N-羥基琥珀醯亞胺基甲基磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺基三氟甲基磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺基磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺基丙基磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺基丙基磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺基戊基磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺基辛基磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺基-p-甲苯磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺基-p-茴香基磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺基-2-氯乙基磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺基苯磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺基-2,4,6-三甲基苯基磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺基萘基磺酸酯、N-羥基-2-苯基琥珀醯亞胺基甲基磺酸酯、N-羥基馬來亞胺基甲基磺酸酯、N-羥基馬來亞胺基乙基磺酸酯、N-羥基-2-苯基馬來亞胺基甲基磺酸酯、N-羥基戊二醯亞胺基甲基磺酸酯、N-羥基戊二醯亞胺基苯基磺酸酯、N-羥基酞醯亞胺基甲基磺酸酯、N-羥基酞醯亞胺基苯基磺酸酯、N-羥基酞醯亞胺基三氟甲烷磺酸酯、N-羥基酞醯亞胺基-p-甲苯磺酸酯、N-羥基-1,8-萘醯亞胺基甲基磺酸酯、N-羥基-1,8-萘醯亞胺基苯基磺酸酯、N-羥基-5-降冰片烷基-2,3-二羧亞胺基甲基磺酸酯、N-羥基-5-降冰片

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (33)

烷基 - 2, 3 - 二羧亞胺基三氟甲烷磺酸酯、N - 羥基 - 5 - 降冰片烷基 - 2, 3 - 二羧亞胺基 - p - 甲苯磺酸酯等 N - 羥亞胺基化合物之磺酸酯衍生物等，三氟甲烷磺酸三苯基鎢、三氟甲烷磺 (p - t e r t - 丁氧苯基) 二苯基鎢、三氟甲烷磺酸三 (p - t e r t - 丁氧苯基) 鎢、p - 甲苯磺酸三苯基鎢、p - 甲苯磺酸 (p - t e r t - 丁氧苯基) 二苯基鎢、p - 甲苯磺酸三 (p - t e r t - 丁氧苯基) 鎢、三氟甲烷磺酸三萘基鎢、三氟甲烷磺酸環己基甲基 (2 - 羧環己基) 鎢、三氟甲烷磺酸 (2 - 降冰片烷基) 甲基 (2 - 羧環己基) 鎢、1, 2 - 萘羧甲基四氫硫苯基三聚物等鎢鹽、雙 (苯磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (p - 甲苯磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (環己基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (n - 丁基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (異丁基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (s e c - 丁基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (n - 丙基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (異丙基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (t e r t - 丁基磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (n - 丁烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟等乙二肟衍生物、雙萘基磺醯基甲烷等雙磺衍生物、N - 羥基琥珀鎢醇亞胺基甲基磺酸酯、N - 羥基琥珀鎢醇亞胺基三氟甲基磺酸酯、N - 羥基琥珀鎢醇亞胺基丙基磺酸酯、N - 羥基琥珀鎢醇亞胺基異丙基磺酸酯、N - 羥基琥珀鎢醇亞胺基戊基磺酸酯、N - 羥基琥珀鎢醇亞胺基 - p - 甲苯磺酸酯、N - 羥基 - 1, 8 - 萘醯亞胺甲基磺酸酯、N - 羥基 - 1, 8 - 萘醯胺苯基磺酸酯等 N -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

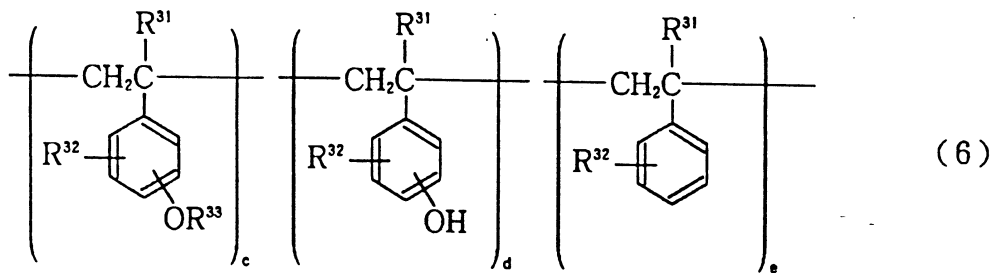
線

五、發明說明 (34)

羥基亞胺化合物之碳酸酯衍生物為佳。又，上記酸產生劑可單獨 1 種或 2 種以上組合使用。鎘鹽有提高矩形性之優良效果，二偶氮衍生物及乙二肼衍生物具有優良之降低定在波之效果，兩者之組合可對圖型外形進行微調整。

酸產生劑之添加量，對全部基礎樹脂 100 份為 0.2 ~ 20 份，特別是以 0.5 ~ 10 份為佳，未達 0.2 份時曝光時之酸產生劑較少，而會有感度及解像力劣化之情形，超過 20 份時會使光阻之透過率降低，而使解像力劣化。

又，與上述高分子化合物不同之基礎樹脂 (E)，可配合具有下式 (6) 所示具有重覆單位之重量平均分子量為 3,000 ~ 300,000 之高分子化合物。經由此種方式，可對圖型之尺寸控制，圖型形狀作隨意之控制，而為有利之因素。



(式中， R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 與上述內容具有相同之意義， c 及 e 為正數， d 為正數， $c + d + e = 1$ 。其組成比為 $0 \leq c / (c + d + e) \leq 0.6$ ，較佳為 $0.1 \leq c / (c + d + e) \leq 0.5$ ， $0.5 \leq d / (c + d + e) \leq 1.0$ ，較佳為 $0.6 \leq d / (c + d + e) \leq 0.9$ 。

此高分子化合物之重量平均分子量為 3,000 ~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

像

五、發明說明 (35)

300,000, 較佳為 5,000 ~ 30,000。重量平均分子量未達 3,000 時光阻材料之耐熱性劣化, 超過 300,000 時會使鹼溶解性降低, 而使解像性惡化。

又, 基礎樹脂中若分子量分布較廣時, 則會存在有低分子量或高分子量之聚合物, 低分量聚合物較多時會使耐熱性降低, 高分子量聚合物過多時除會產生難溶於鹼之物質外, 形成圖型後亦會產生邊緣捲曲或殘渣或圖型間會有絲狀連接即形成橋狀現象。又, 因此隨著圖型線路之微細化, 分子量之分布所產生之影響更大。所以適合用於微細圖型尺寸之光阻材料, 基礎材料之分布量為 1.0 ~

2.5, 特別是以 1.0 ~ 1.5 之狹分散狀態為佳。

又, 此基礎樹脂 (E) 之添加量與 (C) 成份之基礎樹脂之係加比例為 0 : 100 ~ 90 : 10 之重量比為佳, 又以 0 : 100 ~ 50 : 50 為佳。上述基礎樹脂 (E) 之添加量若大於上記重量比時, (C) 成份之基礎樹脂會有無法得到期待效果之情形。

又, 溶解阻礙劑 (F) 可使用公知之物質, 又以分子內具有一個以上可被酸分解之基 (酸不穩定基) 的低分子量化合物或聚合物為佳。低分子量化合物具體而言, 例如雙酚 A 衍生物, 特別是雙酚 A 之羥基受 t e r t - 丁氧基或 t e r t - 丁氧羰氧基、乙氧乙基所取代之化合物為佳。溶解阻礙劑之添加量, 對全基礎樹脂 100 份為 0 ~ 50 份, 較佳為 10 ~ 30 份。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (36)

又，本發明中，與含有上記 (A) ~ (F) 成份之光阻材料不同之光阻材料為，除

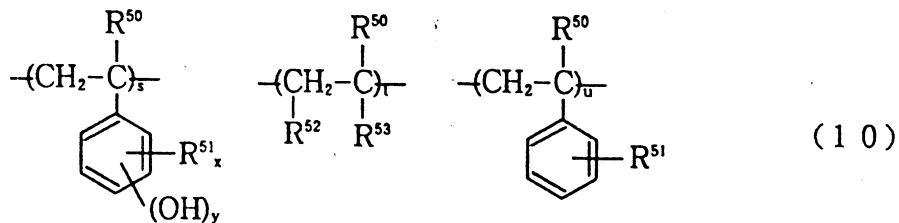
(A) 上記式 (1) 及 / 或式 (2) 之鹼性化合物、

(B) 上記有機溶劑、

(C) 上記酸產生劑、

以外，再加入 F 記鹼可溶性樹脂 (G) 及因酸反應產生交聯之化合物 (H) 所得之光阻材料、

其中，鹼可溶性樹脂 (G)，為一種重量平均分子量為 3,000 ~ 300,000 之高分子化合物，其具有 1 種或 2 種以上式 (10)、(11)、(12) 所示重覆單元，又其羥基中氫原子及 / 或羧基中氫原子受酸不穩定基以全體平均之 0 莫耳 % 至 80 莫耳 % 之比例予以部份取代。



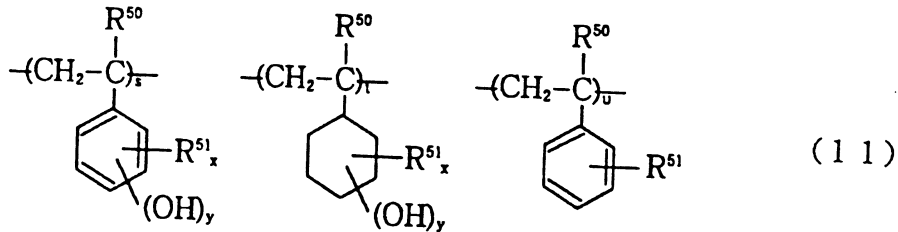
(上式中， R^{50} 為氫原子或甲基； R^{51} 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基 R^{52} 為氫原子或氰基； R^{53} 為氫原子、氰基、或 COOY (Y 為氫原子或碳數 1 ~ 6 之直鏈、支鏈或環狀烷基)， R^{52} 與 R^{53} 可相互鍵結形成 $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ 或 $-\text{CO}-\text{NR}^0-\text{CO}-\text{CR}^0$ 為碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基或碳數 6 ~ 10 之芳基)。x 為 0 或正整數、y 為正整數，且為滿足 $X + Y \leq$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (37)

5 之數；s、t、u 為莫耳比例，且滿足 $s + t + u = 1$ 。
 • s、t、u 為 0 或正數，s、t 不同時為 0。



(上式中， R^{50} 、 R^{51} 、x、y 與上述內容具有相同之意義；s、t、u 為莫耳比例， $s + t + u = 1$ ；s、t 為正數，u 為 0 或正數)



(上式中， R^{51} 與上記內容具有相同之意義； x_2 為 0 或正整數， y_2 為正整數，且為滿足 $x_2 + y_2 \leq 4$ 之數)；

又，經酸作用所產生之交聯化合物 (H)，例如具有 $-\text{C}(\text{R}^{60}\text{R}^{61})-\text{OR}^{62}$ 基之芳香族化合物〔(其中 R^{60} 及 R^{61} 可為相同或不同之氫原子或碳數 1~4 之烷基， R^{62} 為氫原子或碳數 1~5 之烷基、芳烷基、
 $-\text{NR}^{63}\text{R}^{64}$ 基 (其中， R^{63} 及 R^{64} 可為相同或不同之碳數 1~4 之烷基，可含有或不含有雜原子之碳數 3~8 之環)、 $-\text{COR}^{65}$ 基 (其中， R^{65} 為碳數 1~4 之烷基或碳數 6~14 之芳基)〕、具有 $-\text{COR}^{66}$ 之芳香族化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (38)

合物 (其中, R^{66} 為氫原子或碳數 1 ~ 4 之烷基)、
 $-CR^{67} = CR^{68}R^{69}$ 之芳香族化合物 (其中, R^{67} 、
 R^{68} 及 R^{69} 可為相同或不同之氫原子或碳數 1 ~ 4 之烷基)
) 等等。

此些可產生交聯反應之取代基, 例如縮水甘油醚基、
 縮水甘油酯基、環氧丙胺基、甲氧甲基、乙氧甲基、苄氧
 甲基、二甲胺甲基、二乙氧甲胺基、嗎啉代甲基、乙酸甲
 基、苄醯氧甲基、甲醯基、乙醯基、乙烯基、異丙烯基等
 等。

上記具有取代基之芳香族化合物, 例如雙酚 A 系環氧
 化合物、雙酚 F 系環氧化合物、雙酚 S 系環氧化合物、酚
 醛清漆系環氧化合物、可溶性酚醛清漆樹脂系環氧化合物
 、聚羥基苯乙烯系環氧化合物、含羥甲基三聚氰胺樹脂、
 含羥甲基苯駢島糞胺、含羥用基尿素、含羥甲基苯酚樹脂
 、含羥甲基三聚氰胺化合物、含羥甲基苯酚化合物、含烷
 醚基三聚氰胺樹脂、含烷醚基苯駢島糞胺樹脂、含烷醚基
 尿素樹脂、含烷醚基苯酚樹脂、含烷醚基三聚氰胺化合物
 、含烷醚基苯酚化合物、含羧甲基三聚氰胺樹脂、含羧甲
 基苯駢島糞胺樹脂、含羧甲基尿素樹脂、含羧甲基苯酚樹
 脂、含羧甲基三聚氰胺化合物、含羧甲基苯酚化合物等等
 。

其中又以含羥甲基苯酚樹脂、含羥甲基苯酚化合物、
 含甲氧甲基三聚氰胺化合物、含甲氧甲基苯酚化合物及含
 乙酸甲基苯酚化合物為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(39)

可因酸之作用產生交聯之化合物，可經由鹼可溶性樹脂(G)對上述可產生交聯反應之取代基作修飾，而賦予其具有可因酸之作用產生交聯之化合物的性質而為有利。此時之導入率，對鹼可溶性樹脂(G)之酸性官能基以調整至對總量一般為5~60重量%，較佳為10~50重量%，更佳為15~40重量%。未達5重量%時，未能引起充分之交聯反應而使殘膜率降低，易形成圖型之不規則或膨脹等。又，超過60重量%時會使鹼可溶性樹脂(G)之鹼可溶性降低，使顯像性惡化。

因酸作用產生交聯之化合物之添加量，對鹼可溶性樹脂(G)100份，較佳為5~95份，更佳為15~85份，最佳為20~75份。未達5份時，未能引起充分交聯反應而使殘膜率降低，易形成圖型之不規則或膨脹等。又超過95份時會因殘渣過多而使顯像性惡化。

本發明之光阻材料，在為使成膜性提高上，可任意添加界面活性劑。具體而言，例如過氟烷基聚氧乙烯醇、氟化烷醚、過氟烷胺氧化物、過氟烷基EO附加物等，吸光材料例如二芳基磺氧化物、二芳基磺、9,10-二甲基蒽、9-芴酮等。

使用本發明之光阻材料於形成圖型時，可使用公知之正型或負型之石版印刷術，例如於矽晶圓上以旋轉塗佈法將光阻材料塗佈其上，以80~150℃，30~200秒間烘烤後(預烤)，得0.5~2.0μm厚之光阻膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明(41)

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) : d 2.7985, 6H, t, 6.075 Hz; d 3.322, 9H, s; d 3.5865, 6H, t, 6.075 Hz; d 4.585, 6H, s

[合成例2] 三〔2-(2-甲氧乙氧基)甲氧乙基〕胺合成

於 t-丁氧化鉀 (135.3 g) 之四氫呋喃 (900 ml) 懸濁液中，將三乙胺 (50.0 g) 之四氫呋喃 (100 ml) 溶液，於冰冷下攪拌中以 10 分鐘滴入。經 40 分鐘攪拌後，再將氯甲基 (2-甲氧乙氧基) 甲醚 (150.4 g) 於冰冷下攪拌中以 30 分鐘滴入。經 30 分鐘攪拌後，將 t-丁氧化鉀 (37.6 g) 於冰冷下攪拌中加入，再經 20 分鐘攪拌後，將氯甲基 (2-甲氧乙氧基) 甲醚 (41.8 g) 於冰冷下攪拌中以 10 分鐘滴入。經 40 分鐘攪拌後，加入甲醇 (250 ml)，再經 30 分鐘攪拌後，以充分量之矽藻土過濾，殘渣以醚清洗。濾液於減壓下濃縮，所得油狀物質溶於二氯甲烷 (2000 ml) 中，於分液操作中以水 (200 ml) 洗淨 3 次。有機相於減壓下濃縮，所得油狀物質 $^1\text{H-NMR}$ 分析結果，確認其為三〔2-(2-甲氧乙氧基)甲氧乙基〕胺 (Amine 2)。產量為 103.9 g，產率為 70.0%。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (42)

d 2 . 7 7 1 5 、 6 H 、 t 、 6 . 0 7 5 H z ;
 d 3 . 3 4 5 、 9 H 、 s ; d 3 . 5 0 9 、 6 H 、 t 、
 4 . 9 5 H z ; d 3 . 5 9 0 5 、 6 H 、 t 、 6 . 0 7 5
 H z ; d 3 . 6 4 1 、 6 H 、 t 、 4 . 9 5 H z ;
 d 4 . 6 6 3 、 6 H 、 s

上記 Amine 1、2 爲新穎化合物。

〔實施例、比較例〕

將 Amine 1~14 所示胺類與，P o l y m . 1 ~ 5 所示基礎樹脂與，P A G . 1 ~ 4 所示酸產生劑與 Crosslinker 1 所示化合物與，D R I . 1、2 所示溶解阻礙劑溶於丙二醇一甲醚乙酸鹽 (P G M E A) 中，製作光阻組成物，再將各組成物以 0 . 2 μ m 鐵氟龍製濾網過濾，以製得光阻液。

於矽晶圓上以旋轉塗佈方式塗佈布留瓦科學公司製 D U V - 1 8 L ，以 2 0 0 $^{\circ}$ C ， 1 2 0 秒烘調整至 5 5 0 Å 製作反射防止膜，再於其上旋轉塗佈光阻液，使用熱壓板進行 1 0 0 $^{\circ}$ C ， 9 0 秒之烘烤，使光阻膜之厚度成爲 0 . 7 μ m 。

使用激元激光測定計 (理光公司，N S P - 2 0 0 5 E X 8 A ， N A - 0 5) ，於改變曝光量與焦距位置下進行曝光，曝光後，以 1 1 0 $^{\circ}$ C ， 9 0 秒烘烤，其後使用 2 . 3 8 % 四甲基銨氫氧化物之水溶液經 6 0 秒顯影，得正型圖型。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(43)

所得光阻圖型依下列方法評估，其結果如表1~4所示。

評估方式：

對 $0.18\mu\text{m}$ 線， $0.90\mu\text{m}$ 空間之獨立圖型以測定 $0.16\sim 0.20\mu\text{m}$ 線寬之SEM日立公司製S-7280測定。而切面表面積以SEM日立公司製S-4110觀察，以光阻之膜衰減為10%以下之條件為焦距範圍。

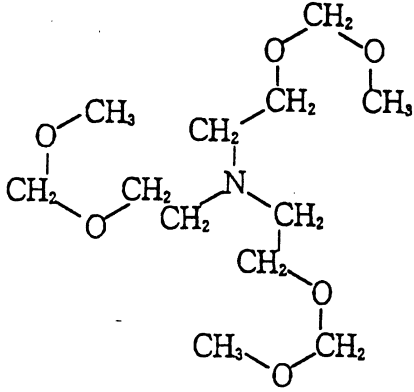
添加本發明鹼性化合物可抑制光阻之膜衰減，而可擴大焦距範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

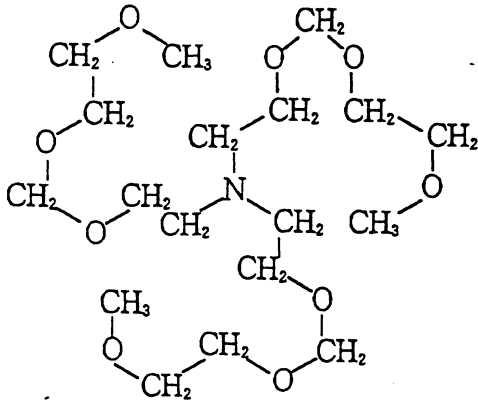
訂

檢

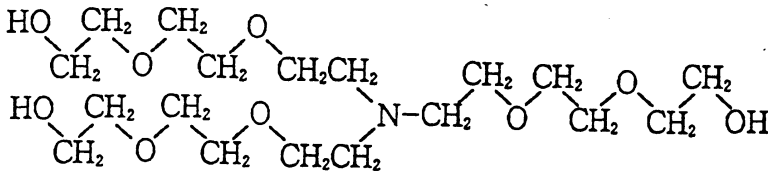
五、發明說明 (44)



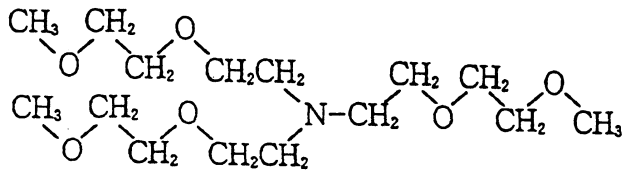
Amine 1



Amine 2



Amine 3



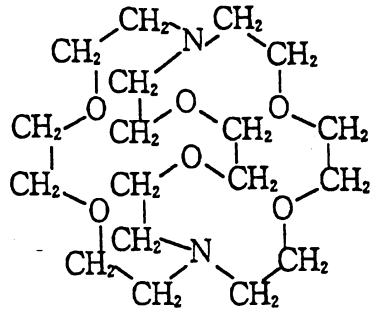
Amine 4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

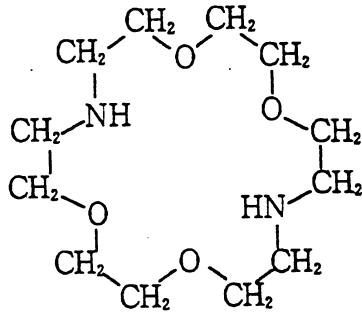
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

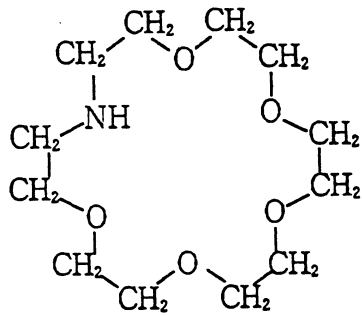
五、發明說明 (45)



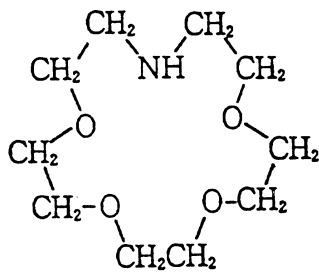
Amine 5



Amine 6



Amine 7



Amine 8

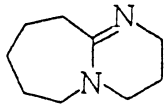
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

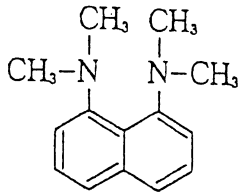
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

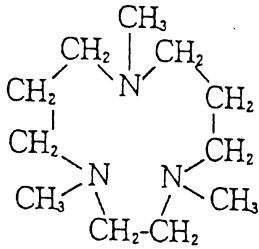
五、發明說明 (46)



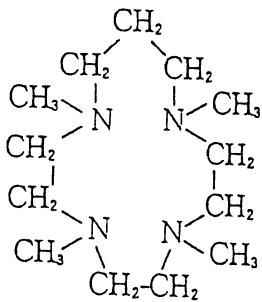
Amine 9



Amine 10



Amine 11



Amine 12

四甲基銨氫氧化物

Amine 13

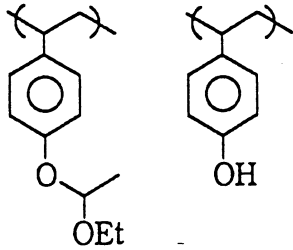
N-甲基-2-吡咯烷酮

Amine 14

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

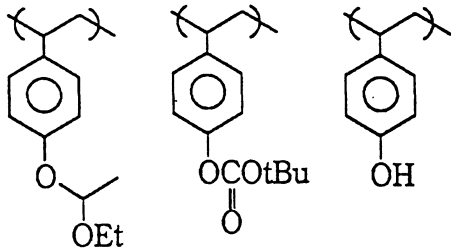
五、發明說明 (47)



Polym.1

EOE : OH = 0.38 : 0.62

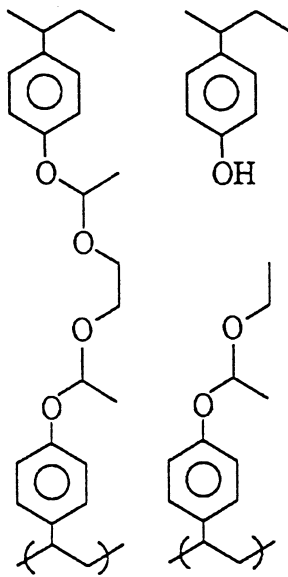
Mw10500 Mw/Mn1.10



Polym.2

EOE : t - Boc : OH = 0.27 : 0.08 : 0.65

Mw10500 Mw/Mn1.10



Polym.3

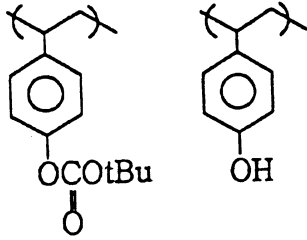
Crosslink : EOE : OH = 0.03 : 0.30 : 0.67

Mw25000 Mw/Mn3.20

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

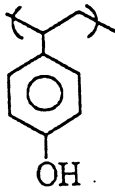
五、發明說明(48)



Polym.4

t - Boc : OH = 0.25 : 0.75

Mw10500 Mw/Mn1.10



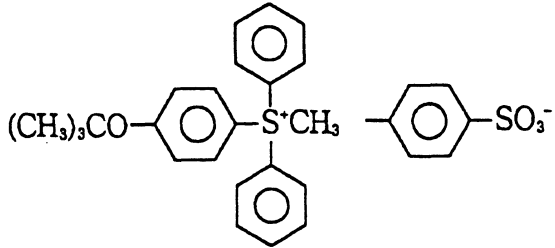
Polym.5

Mw10500 Mw/Mn1.10

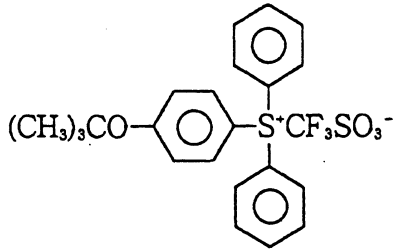
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

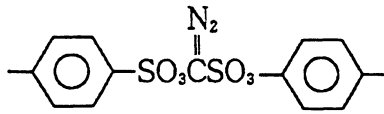
五、發明說明 (49)



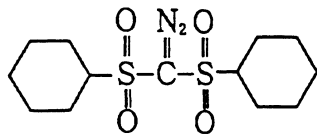
PAG.1



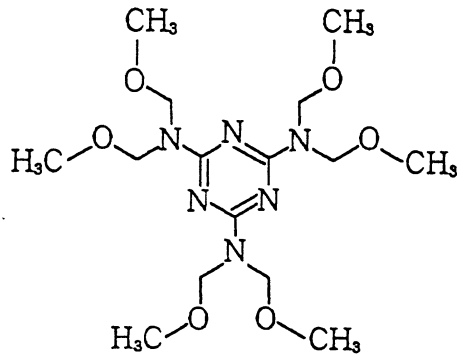
PAG.2



PAG.3



PAG.4



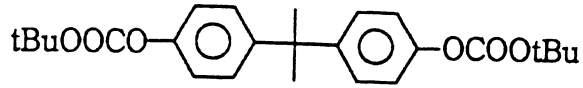
Crosslinker 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

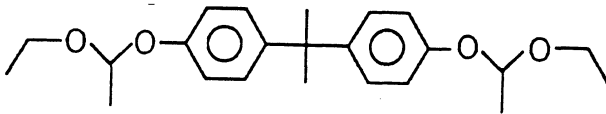
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(50)



DRI.1



DRI.2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(51)

表1

實施例	光阻組成[括弧內:組成比(單位:重量份)]						焦距範圍 (μm)
	基礎樹脂		酸產生劑	溶解阻礙劑	鹼性化合物	溶媒	0.18 μm 獨立線路
	構造	構造					
1	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 1 (0.3)	PGMEA (300)	1.0
2	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 2 (0.3)	PGMEA (300)	1.0
3	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 3 (0.3)	PGMEA (300)	1.0
4	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 4 (0.3)	PGMEA (300)	1.0
5	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 5 (0.2)	PGMEA (300)	1.0
6	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 6 (0.2)	PGMEA (300)	1.0
7	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 7 (0.4)	PGMEA (300)	1.0
8	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 8 (0.4)	PGMEA (300)	0.9
9	Polym.2 (80)	—	PAG.1 (2)	—	Amine 4 (0.3)	PGMEA (300)	0.9
10	Polym.3 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 4 (0.4)	PGMEA (300)	1.1
11	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 1 (0.3)	PGMEA (300)	0.9
12	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 1 (0.3)	PGMEA (300)	0.9
13	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	DRI.1 (16)	Amine 1 (0.3)	PGMEA (300)	0.9
14	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	DRI.2 (16)	Amine 1 (0.3)	PGMEA (300)	0.9

P G M E A : 丙二胺 - 甲醚乙酸酯

E L : 乳酸乙酯

M M P : 3 - 甲氧基丙酸酯

五、發明說明 (52)

表 2

實 施 例	光阻組成[括弧內:組成比(單位:重量份)]						焦距範圍 (μm)
	基礎樹脂		酸產 生劑	交聯劑	鹼性化合物	溶媒	0.18 μm 獨立線路
	構造	構造					
15	Polym.2 (60)	Polym.4 (20)	PAG.2 (2)	—	Amine 4 (0.3)	MMP (300)	1.0
16	Polym.2 (60)	Polym.4 (20)	PAG.2 (2)	—	Amine 4 (0.3)	PGMEA (210)/ EL(90)	1.0
17	Polym.2 (60)	Polym.4 (20)	PAG.2 (2)	—	Amine 4 (0.3)	EL (300)	1.0
18	Polym.3 (80)	—	PAG.1 (2)	—	Amine 4 (0.3)	PGMEA (300)	0.8
19	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.4 (2)	—	Amine 4 (0.3)	PGMEA (300)	0.9
20	Polym.5 (80)	—	PAG.1 (2)	Crossinker 1 (15)	Amine 4 (0.3)	PGMEA (300)	1.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (53)

表 3

比較例	光阻組成[括弧內:組成比(單位:重量份)]						焦距範圍 (μm)
	基礎樹脂		酸產 生劑	溶解 阻礙劑	鹼性化合物	溶媒	0.18 μm 獨立線路
	構造	構造					
1	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 9 (0.2)	PGMEA (300)	0.6
2	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 10 (0.15)	PGMEA (300)	0.6
3	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.4
4	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 12 (0.15)	PGMEA (300)	0.4
5	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 13 (0.2)	PGMEA (300)	0.4
6	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 14 (0.3)	PGMEA (300)	0
7	Polym.2 (80)	—	PAG.1 (2)	—	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.4
8	Polym.3 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	—	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.5
9	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.2 (2)	—	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.4
10	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.3 (2)	—	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.4
11	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	DRI.1 (16)	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.3
12	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.1 (2)	DRI.2 (16)	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(54)

表 4

比較例	光阻組成[括弧內:組成比(單位:重量部)]						焦距範圍
	基礎樹脂		酸產生劑	溶解阻礙劑 交聯劑	鹼性化合物	溶媒	0.18 μ m 獨立線路
	構造	構造					
13	Polym.2 (60)	Polym.4 (20)	PAG.2 (2)	DRI.2 (16)	Amine 12 (0.15)	MMP (300)	0.4
14	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.2 (2)	DIR.2 (16)	Amine 12 (0.15)	PGMEA (210)/ EL(90)	0.4
15	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.2 (2)	DRI.2 (16)	Amine 12 (0.15)	EL (300)	0.4
16	Polym.3 (80)	—	PAG.1 (2)	—	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.3
17	Polym.1 (60)	Polym.4 (20)	PAG.4 (2)	—	Amine 11 (0.15)	PGMEA (300)	0.4
18	Polym.5 (80)	—	PAG.1 (2)	Crossinker 1 (15)	Amine 4 (0.3)	PGMEA (300)	0.4

〔發明效果〕

由上述結果得知，本發明之光阻材料，為一具有高度之防止光阻膜衰減之效果，且對獨立圖型之焦距範圍亦具有高度擴大效果之物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

公告本

附件 第 87110416 號專利申請案

中文說明書修正頁

民國 89 年 9 月 20 日

年 月 日 1999. 9. 20 充

申請日期	87 年 6 月 25 日
案 號	87110416
類 別	G03F 7/039

A4
C4

526390

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	光阻材料
	英 文	RESIST COMPOSITIONS
二、發明 創作人	姓 名	(1) 島山潤 (2) 西恒寬 (3) 永田岳志
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一 (2) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一 (3) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 信越化學工業股份有限公司 信越化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 金川千尋

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

89. 9. 20
+ 月 日
完

申請日期	87 年 6 月 25 日
案 號	87110416
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 名倉茂広
	國 籍	(4) 日本
	住、居所	(4) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

五、發明說明 (40)

其後，經遠紫外線、電子射線、X 線等高能線照射後，經 70 ~ 140 °C、30 ~ 200 秒烘烤後（後曝光烘烤：PEB），再於鹼水溶液中顯影。又，本發明材料特別適合以高能線中波長為 254 ~ 193 nm 之遠外線光及電子射線及 X 線形成微細之圖型。

以下，將以合成例、及實施例與比較例對本發明作具體之說明，但本發明並不受下記實施例所限定。又，各例中之「份」皆為重量份。

〔合成例 1〕三（2-甲氧基甲氧基乙基）胺之合成

於 t-丁氧化鉀（270.6 g）之四氫呋喃（1800 ml）懸濁液中，將三乙胺（100.0 g）之四氫呋喃（200 ml）溶液，於冰冷下攪拌中以 10 分鐘滴入。經 40 分鐘之攪拌後，再將氯甲基甲醚（194.5 g）於冰冷下攪拌中以 30 分鐘滴入。攪拌 30 分鐘後，將 t-丁氧化鉀（75.2 g）於冰冷下攪拌中加入，再經 20 分鐘攪拌後，將氯甲基甲醚（54.0 g）於冰冷下攪拌中以 10 分鐘滴入。經 40 分鐘攪拌後，加入甲醇（500 ml），再經 30 分鐘攪拌後，以充分之矽藻土過濾，殘渣以醚清洗。濾液於減壓下濃縮，所得油狀物質於減壓下蒸餾。所得油狀物質以 ¹H-NMR 分析結果，確認其為三（2-甲氧基甲氧基乙基）胺（Amine 1）。產量為 139.9 g，產率為 74.2%。

沸點：124 ~ 130 °C / 1 ~ 3 mm Hg

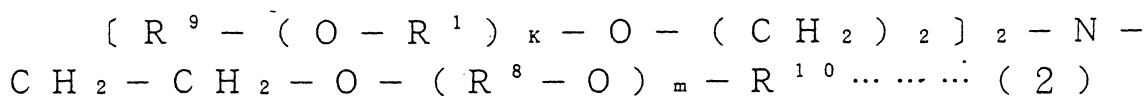
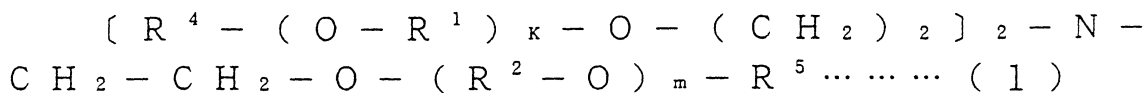
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

88.11.29
A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱： 光阻材料)

本發明提供一種光阻材料，其係含有1種或2種以上選自下式(1)或(2)(式中，R¹、R²、R³、R⁷、R⁸為C₁~C₂₀伸烷基，R⁴、R⁵、R⁶、R⁹、R¹⁰為H、C₁~C₂₀烷基或胺基，R⁴與R⁵、R⁵與R⁶、R⁴與R⁶、R⁴與R⁵與R⁶、R⁹與R¹⁰可鍵結形成環；k、m、n為0~20之整數；但k、m、n=0時，R⁴、R⁵、R⁶、R⁹、R¹⁰不含有氫；)之鹼性化合物。



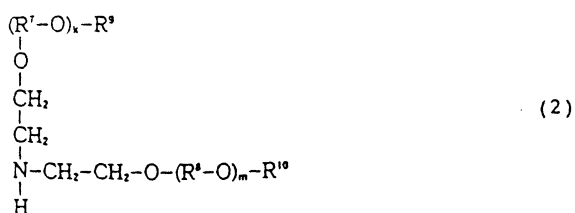
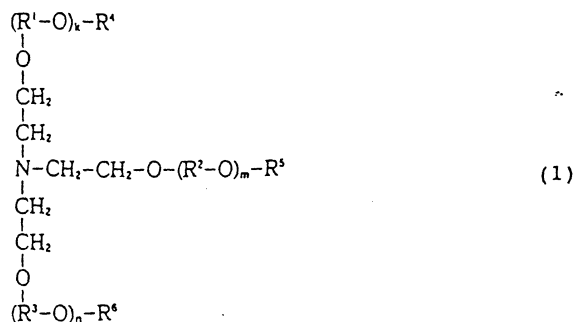
添加上述鹼性化合物之光阻材料，具高度膜衰減之防止效果，且對獨立圖型之焦點擴大效果亦具有顯著功效。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱： RESIST COMPOSITIONS)

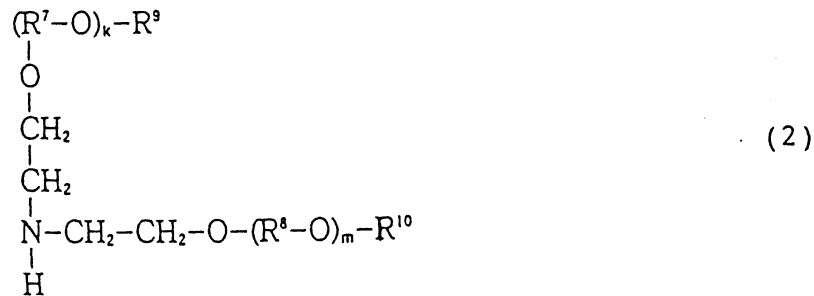
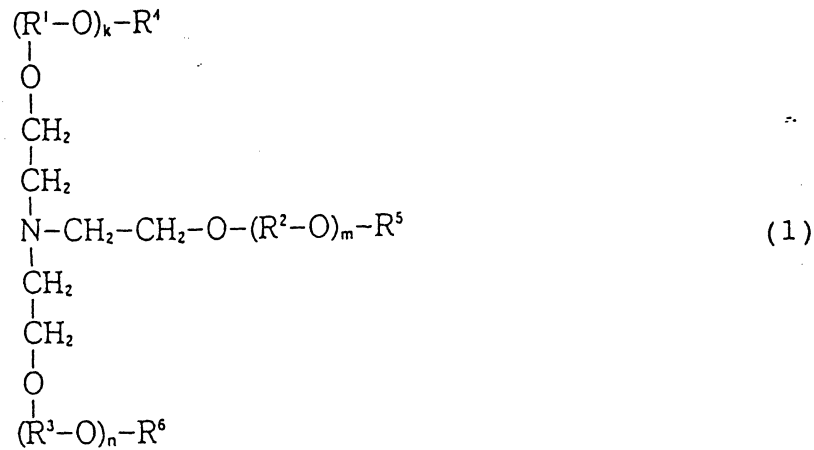
A chemically-amplified resist material, suitable for microfabrication by photolithography, contains a resin base, organic solvent and a photoacid generator. In order to reduce problems of shape-loss at the developed resist layer following baking, the material additionally contains a basic compound according to one of the following formulae:



訂

絲

四、中文發明摘要(發明之名稱:)



英文發明摘要(發明之名稱:)

wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^7 , and R^9 are independently normal, branched or cyclic alkylene groups having 1 to 20 carbon atoms, R^4 , R^5 , R^6 , R^9 , and R^{10} are independently hydrogen, alkyl groups having 1 to 20 carbon atoms or amino groups, R^1 , and R^5 , R^5 and R^6 , R^4 and R^6 , or R^1 , R^3 and R^6 , and R^9 and R^{10} taken together, may form a ring, letters k , m and n are integers of 0 to 20, with the proviso that hydrogen is excluded from R^4 , R^5 , R^6 , R^9 and R^{10} when k , m or n is equal to 0.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

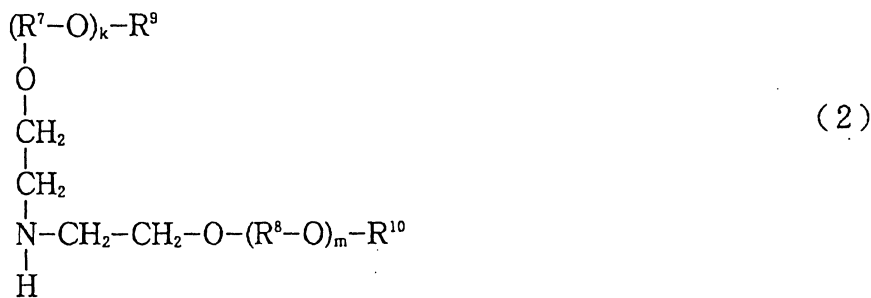
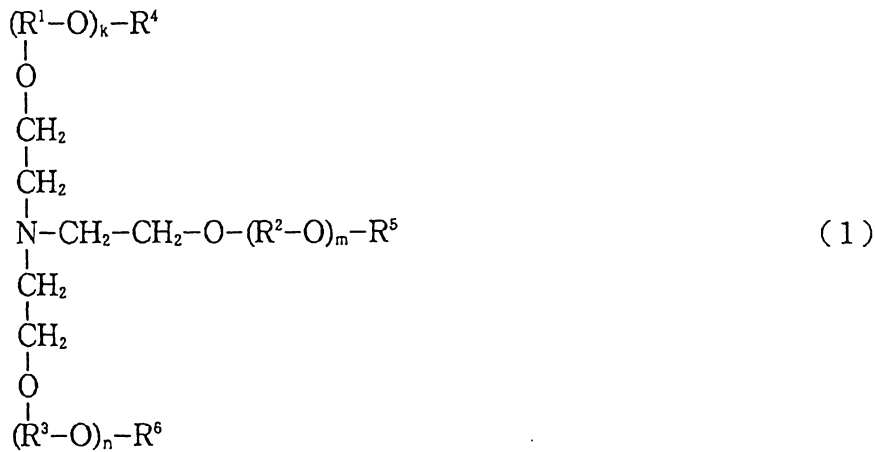
第 87110416 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 12 月 31 日

修正
補充

1. 一種光阻材料，其係含有 (A) 對 (C) 成份之基礎樹脂 100 重量份為 0.001 ~ 10 重量份之 1 種或 2 種以上選自下式 (1) 或 (2) 之鹼性化合物，



(式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 為各自獨立之直鏈、支鏈或環狀之碳數 1 ~ 10 之伸烷基、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 為氫原子、碳數 1 ~ 20 之烷基或胺基、 R^4 與 R^5 、 R^5 與 R^6 、 R^4 與 R^6 、 R^4 與 R^5 與 R^6 、 R^9 與 R^{10} 可各自鍵結形成環； k 、 m 、 n 各自為 0 ~ 10 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

整數；但 k 、 m 、 $n = 0$ 時， R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 不含有氫原子）

(B) 對 (C) 成份之基礎樹脂為 100 ~ 5,000 重量份之有機溶劑，

(C) 一種具有由酸不穩定基保護之酸性官能基的鹼不溶性或難溶性之樹脂，其中，該酸不穩定基解離時可形成鹼可溶性之基礎樹脂，

(D) 對 (C) 成份之基礎樹脂為 0.2 ~ 20 重量份之酸產生劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之光阻材料，其中 (C) 成分樹脂中之酸不穩定基係由下式 (3) 所示基團，下式 (4) 所示基團，碳數 4 ~ 20 之 3 級烷基，各烷基之碳數為 1 ~ 6 之三烷基矽烷基、及碳數 4 ~ 20 之羧烷基中所選出之 1 種或 2 種以上之基團，



(其中， R^{11} 、 R^{12} 為氫原子或碳數 1 ~ 18 之直鏈、支鏈或環狀烷基、 R^{13} 為碳數 1 ~ 18 之可具有雜原子之 1 價烴基、 R^{11} 與 R^{12} 、 R^{11} 與 R^{13} 、 R^{12} 與 R^{13} 可形成環，形成環時， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 各自為碳數 1 ~ 18 之直鏈或支鏈之伸烷基； R^{14} 為碳數 4 ~ 12 之 3 級烷基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

、各烷基之碳數為 1 ~ 6 之三烷基矽烷基、及碳數 4 ~ 20 之羰烷基或上式 (3) 所示基團；又，Z 為 0 ~ 6 之整數)。

3. 一種光阻材料，其係含有，(A) 對 (C) 成份之基礎樹脂 100 重量份為 0.001 ~ 10 重量份之 1 種或 2 種以上選自如申請專利範圍第 1 項中所述及之鹼性化合物，

(B) 對 (C) 成份之基礎樹脂為 100 ~ 5,000 重量份之有機溶劑，

(C) 一種重量平均分子量為 5,000 ~ 100,000 之基礎樹脂，其中，苯酚性羥基中氫原子之 10 莫耳% 以上受下式 (3) 所示酸不穩定基所取代，且剩餘之苯酚性羥基中氫原子之 0 莫耳% 以上受下式 (5a) 或 (5b) 所示具有 C-O-C 基之交聯基於分子內及 / 或分子間形成交聯者

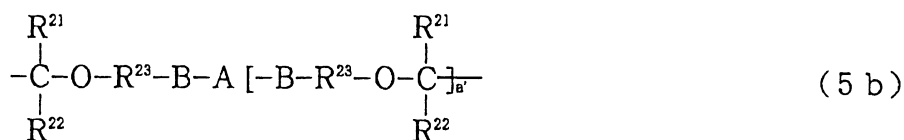
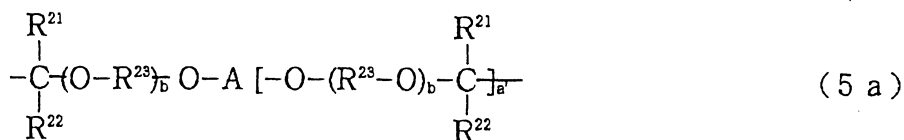


(式中，R¹¹，R¹² 為各自獨立氫原子或碳數 1 ~ 18 之直鏈、支鏈或環狀之烷基，R¹³ 為碳數 1 ~ 18 之可具有雜原子之 1 價烴基，R¹¹ 與 R¹²、R¹¹ 與 R¹³、R¹² 與 R¹³ 可形成環，形成環時，R¹¹、R¹²、R¹³ 各自為碳數 1 ~ 18 之直鏈或支鏈伸烷基)；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍



(式中， R^{21} 、 R^{22} 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀之烷基；又， R^{21} 與 R^{22} 可形成環，形成環時， R^{21} 、 R^{22} 為碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈伸烷基； R^{23} 為碳數 1 ~ 10 之直鏈、支鏈或環狀伸烷基， b 為 0 或 1 ~ 10 之整數； A 為， a 價之碳數 1 ~ 50 之脂肪族或脂環式飽合烴基、芳香烴基或雜環基，此些基團中可夾有雜原子、或與碳原子鍵結之氫原子中一部份可被羥基、羧基、羰基或氟原子所取代； B 為， $-\text{CO}-\text{O}-$ ， $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 或 $-\text{NHCONH}-$ ， a 為 2 ~ 8， a' 為 1 ~ 7 之整數)

(D) 對 (C) 成份之基礎樹脂為 0.2 ~ 20 重量份之酸產生劑。

4. 一種光阻材料，其係含有，(A) 對 (C) 成份與 (E) 成份之基礎樹脂 100 重量份為 0.001 ~ 10 重量份之 1 種或 2 種以上選自如申請專利範圍第 1 項中所述及之鹼性化合物，

(B) 對 (C) 成份與 (E) 成份之基礎樹脂為 100 ~ 5,000 重量份之有機溶劑，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

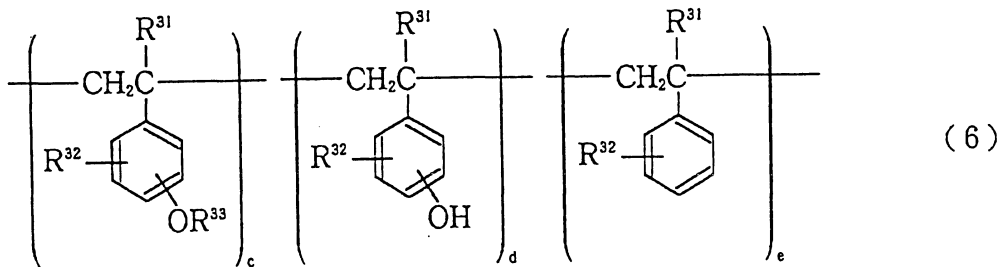
訂

六、申請專利範圍

(C) 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項記載之基礎樹脂，

(D) 對 (C) 成份與 (E) 成份之基礎樹脂為 0.2 ~ 20 重量份之酸產生劑，

(E) 下式 (6) 所示之具有重覆單元之重量平均分子量為 3,000 ~ 300,000 之高分子化合物，



(式中， R^{31} 為氫原子或甲基、 R^{32} 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基； R^{33} 為與 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}\text{OR}^{13}$ 不同之酸不穩定基， c 及 e 為 0 或正數， d 為正數， $c + d + e = 1$ ，且 $0.5 \leq d / (c + d + e) \leq 1.0$)；

又基礎樹脂 100 重量份中，(E) 成份與 (C) 成份之添加比例為 0 : 100 ~ 90 : 10。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之光阻材料，其可再含對 (C) 成份之基礎樹脂 100 重量份為 0 ~ 50 重量份之 (F) 具有酸不穩定基之溶解阻礙劑。

6. 如申請專利範圍第 4 項之光阻材料，其可再含對 (C) 成份與 (E) 成份之基礎樹脂 100 重量份為 0 ~ 50 重量份之 (F) 具有酸不穩定基之溶解阻礙劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

7. 一種光阻材料，其係含有 (A) 對鹼可溶性樹脂 100 重量份為 0.001 ~ 10 重量份之 1 種或 2 種以上選自如申請專利範圍第 1 項中所述及之鹼性化合物，

(B) 對鹼可溶性樹脂為 100 ~ 5,000 重量份之有機溶劑，

(C) 鹼可溶性樹脂，

(D) 對鹼可溶性樹脂為 0.2 ~ 20 重量份之酸產生劑，

(H) 對鹼可溶性樹脂為 0.2 ~ 20 重量份之以酸反應可產生交聯之化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂