

公 告 本

申請日期	90 年 4 月 26 日
案 號	90110030
類 別	C07C69/16, G03F7/039

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	新穎之酯化合物、高分子化合物、光阻材料、及圖型之形成方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 西恆寬 (2) 長谷川幸士 (3) 渡邊武
	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 —— (2) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 —— (3) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 ——
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

申請日期	90 年 4 月 26 日
案 號	90110030
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 金生剛 (5) 中島睦雄 (6) 橘誠一郎
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (6) 日本 (4) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 一一
	住、居所	(5) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 一一 (6) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 一一
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

申請日期	90 年 4 月 26 日
案 號	90110030
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(7) 島山 潤
	國 籍	(7) 日本
	住、居所	(7) 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	

(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 2000年4月27日 2000-127532 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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

【發明之技術領域】

本發明係有關(1)特定之酯化合物，(2)此高分子化合物係以構成單位形式含有，其作為基礎樹脂配合於光阻材料時，可發揮出較高感度與良好的解像性，特別適合作為製造超LSI用微細圖型形成材料之光阻材料的高分子化合物，與(3)含有此高分子化合物之光阻材料，與(4)使用此光阻材料的圖型之形成方法等發明。

【先前技術】

近年來，隨著LSI之高集積化及高速度化，在尋求圖型線路微細化之中，號稱下一世紀之微細加工技術之遠紫外線蝕刻印刷術為目前極有望之技術。其中極需實現以KrF等離子雷射、ArF等離子雷射作為光源之光蝕刻印刷術以進行 $0.3\mu\text{m}$ 以下之超微細加工的技術。

作為KrF等離子雷射光用之光阻材料，一般係使用兼具有實用程度之透明性與蝕刻耐性之聚羥基苯乙烯作為標準之基礎樹脂。有關ArF等離子雷射光用之光阻材料，目前則對以含有聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸之衍生物或脂肪族環狀化合物為主鏈之高分子化合物等材料進行研究，但無論任何一種情形皆具有優點與缺點，故目前仍未有可達實用化之標準基礎樹脂的出現。

即，使用聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸衍生物之光阻材料，若於解像性上欲得到較佳結果時，因樹脂主鏈較為軟弱故蝕刻耐性極低，而未能達實用化程度。又，使用以脂肪

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

總

五、發明說明(2)

族環狀化合物爲主鏈之高分子化合物所得之光阻材料，因樹脂主鏈極爲剛直故於耐蝕刻性上已可達實用化程度，但酸分解性保護基之反應性較丙烯酸系化合物更低，故解像性極弱，亦不適合作爲基礎材料使用。在尋求圖型線路更微細化的同時，必須開發一種兼具良好解像性與高反應性外，尚需具有爲得到充分之耐蝕刻性所需之剛直性的優良高透明性之樹脂。

【發明之目的】

本發明係鑑於上述情事，即以提供(1)特定之酯化合物，(2)此高分子化合物係以構成單位形式含有，其作爲基礎樹脂配合於光阻材料時，可發揮出較高感度與良好的解像性，特別適合作爲製造超LSI用微細圖型形成材料之光阻材料的高分子化合物，與(3)含有此高分子化合物之光阻材料，與(4)使用此光阻材料的圖型之形成方法等爲本發明之目的。

【發明之內容與發明之實施形態】

本發明者們爲達上述之目的經過深入檢討結果，得知依下記方法所製得之下記式(1)所示新穎之酯化合物，極適合作爲具有優良酸分解性與剛直性之高分子化合物的原料，使用此化合物所得之重量平均分子量1,000至500,000之新穎化合物作爲基礎樹脂使用所得之光阻材料，因具有高感度、高解像性與高耐蝕刻性，故此光

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

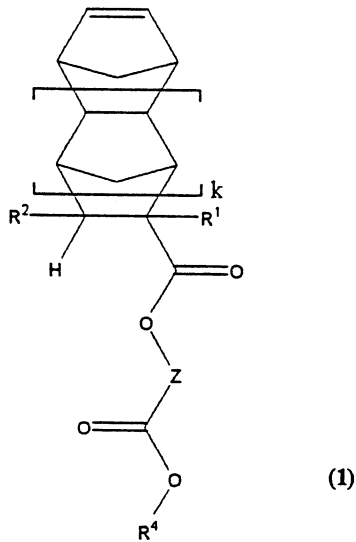
編

五、發明說明(3)

阻材料極適用於精密的微細加工。

即，本發明提供一種下記之酯化合物。

[I]、一種下記式(1)所示之酯化合物；



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

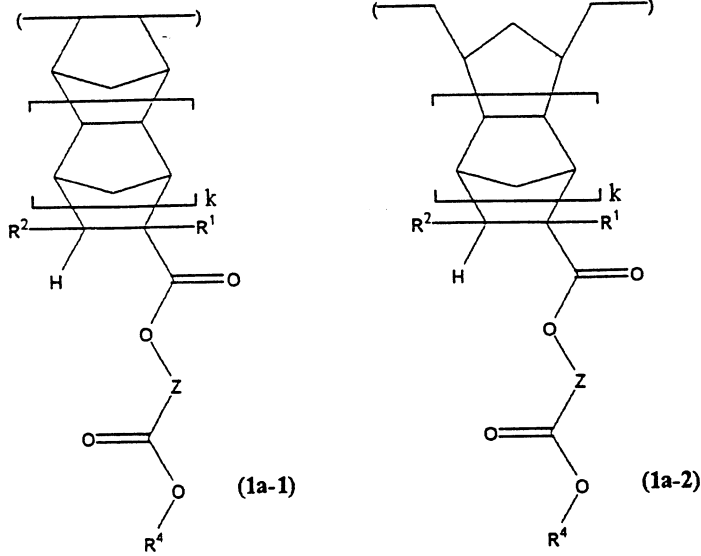
(式中， R^1 為氫原子、甲基或 $CH_2CO_2R^3$ ；

R^2 為氫原子、甲基或 CO_2R^3 ； R^3 為碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； R^4 為碳數 5 至 20 之支鏈狀或環狀三級烷基； Z 為碳數 1 至 10 之 2 價烴基； k 為 0 或 1)。

又，本發明提供一種下記之高分子化合物。

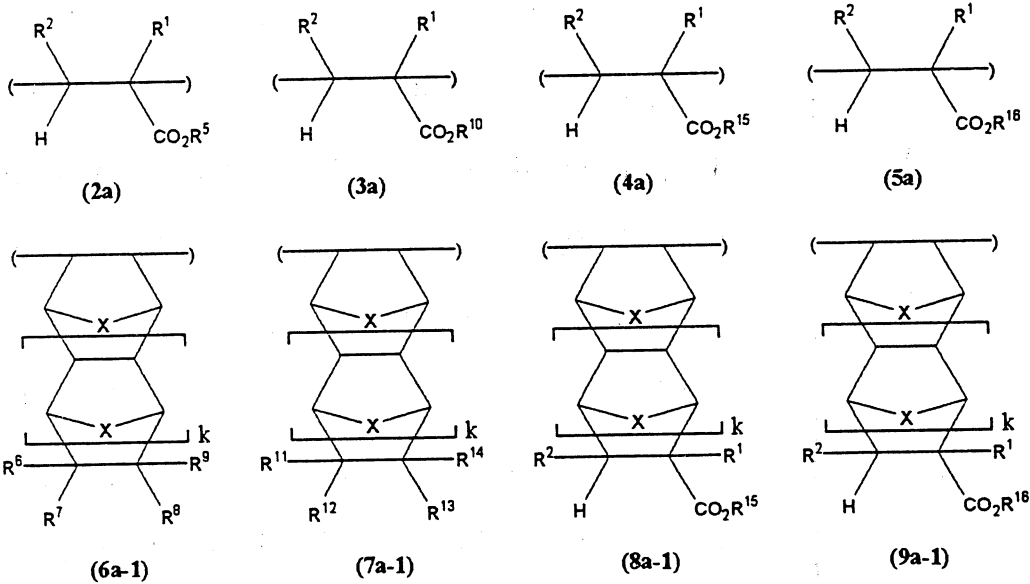
[I I]、一種重量平均分子量 1,000 至 500,000 之高分子化合物，其係含有以上記式(1)所示酯化合物為原料之下記式(1a-1)或(1a-2)所示重複單位者；

五、發明說明(4)



(式中， R^1 、 R^2 、 R^4 、 Z 、 k 具有與上記相同之意義)

[I I I]、如 [I I] 之高分子化合物，其尚含有 1 種以上選自下記式 (2 a) 至 (1 0 a) 所示重複單位者；

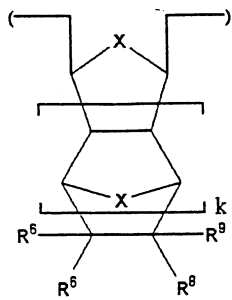


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

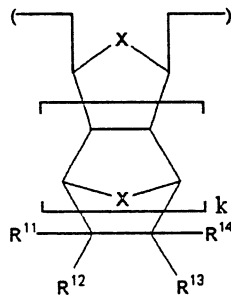
訂

繪

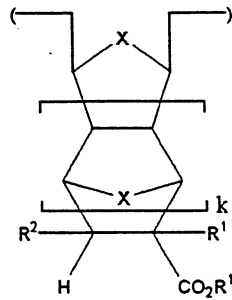
五、發明說明(5)



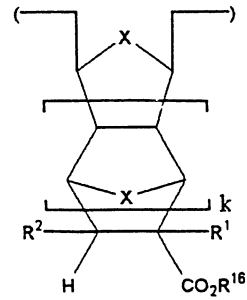
(6a-2)



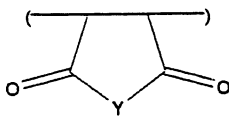
(7a-2)



(8a-2)



(9a-2)



(10a)

(式中， R^1 、 R^2 、 k 具有與上記相同之意義； R^5 為氫原子、或碳數 1 至 15 之羧基或含羥基之 1 價烴基； R^6 至 R^9 中至少 1 個為碳數 1 至 15 之羧基或含羥基之 1 價烴基，其他部分為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； R^6 至 R^9 可相互形成環，此時， R^6 至 R^9 中至少 1 個為碳數 1 至 15 之羧基或含羥基之 2 價烴基，其他部分為各自獨立之單鍵或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀伸烷基； R^{10} 為碳數 3 至 15 之含 $-CO_2-$ 部分構造之 1 價烴基； R^{11} 至 R^{14} 中至少 1 個為碳數 2 至 15 之含 $-CO_2-$ 部分構造之 1 價烴基，其他部分為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； R^{11} 至 R^{14} 可相互形成環，此時， R^{11} 至 R^{14} 中至少 1 個為碳數 1 至 15 之含 $-CO_2-$ 部分構造之 2 價烴基，其他部分為各自獨立之單鍵或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀伸烷基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

編

五、發明說明(6)

； R^{15} 為碳數 7 至 15 之多環式烴基或含有多環式烴基之烷基； R^{16} 為酸不穩定基；X 為 $-CH_2-$ 或氧原子；Y 為 $-O-$ 或 $-(NR^{17})-$ ， R^{17} 為氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀支鏈狀或環狀烴基）。

又，本發明復提供下記之光阻材料。

〔IV〕、一種光阻材料，其係含有〔II〕或〔III〕之高分子化合物者。

此外，本發明復提供下記圖型之形成方法。

〔V〕、一種圖型之形成方法，其特徵係包含將上記〔IV〕之光阻材料塗佈於基板上之步驟與，於加熱處理後介由光罩使用高能量線或電子線進行曝光之步驟與，必要時於加熱處理後使用顯影液進行顯影之步驟。

使用含有上記式(1)所示酯化合物為原料之式

(1a-1) 或 (1a-2) 所示重複單位的高分子化合物，因主鏈中含有具有交聯之脂環，故具有較高之剛直性。又，有關於反應性，基於下述之理由，亦可大幅予以提昇反應性。

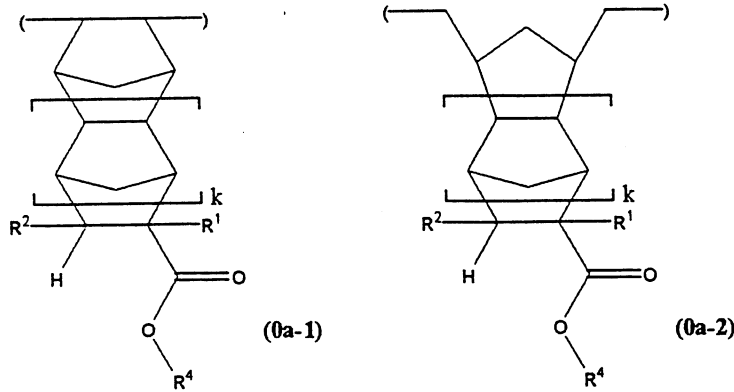
如前所述，主鏈中含有脂肪族環狀化合物之高分子化合物中，一般而言對酸解離性保護基之反應性具有較低之傾向。但，經本發明者們研究之結果，若於主鏈脫離之部分導入酸解離性部位時，則可能因與酸之接觸率大幅提昇，而可使反應性大幅地向上提昇。因此，含有上式(1a-1) 或 (1a-2) 所示重複單位的高分子化合物，將較以往含有下式(0a-1) 或 (0a-2) 所示重複單

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7)

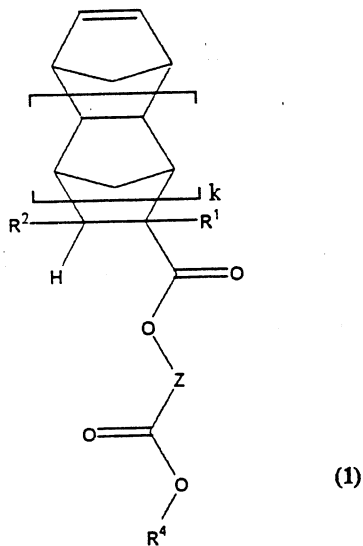
位的高分子化合物具有更凌厲之酸解離反應性。故使用此高分子化合物作為基礎樹脂所得之光阻材料，係兼具有樹脂之剛直性所產生之高蝕刻耐性與，酸分解性基之高反應性所產生之解像性，故對於形成微細圖型係極為有用者。



(式中， R^1 、 R^2 、 R^4 、 Z 、 k 具有與上記相同之意義)

以下，將對本發明作更詳細之說明。

本發明之酯化合物，係為下記式 (1) 所示者；



(式中， R^1 為氫原子、甲基或 $CH_2CO_2R^3$ ； R^3 為之具體例示係如後所述； R^2 為氫原子、甲基或

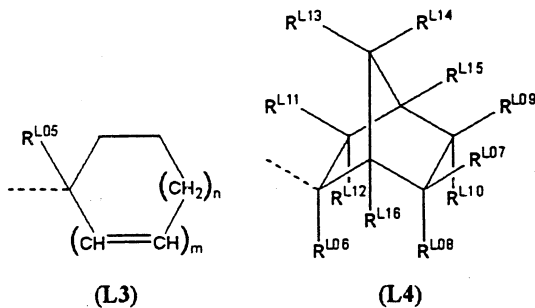
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

結

五、發明說明(8)

$C O_2 R^3$; R^3 為碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，具體而言例如甲基、乙基、丙基、異丙基、 n -丁基、 sec -丁基、 $tert$ -丁基、 $tert$ -戊基、 n -戊基、 n -己基、環戊基、環己基、乙基環戊基、丁基環戊基、乙基環己基、丁基環己基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基等； R^4 為碳數 5 至 20 之支鏈狀或環狀三級烷基，具體而言例如， $tert$ -戊基、3-甲基戊烷-3-基、2-環戊基丙烷-2-基、2-(2-二環〔2.2.1〕戊基)丙烷-2-基、2-(1-金剛烷基)丙烷-2-基、2-甲基金剛烷基、2金剛烷基等以外，尚包含下記式(L3)、(L4)所示取代基等。



其中，虛線係為鍵結鍵（以下相同）。 R^{L05} 為碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀烷基或碳數 6 至 20 之可被取代之芳基，直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基之具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、 n -丁基、 sec -丁基、 $tert$ -丁基、 $tert$ -戊基、 n -戊基、 n -己基等；可被取代之芳基之具體例示如苯基、甲基苯基、萘基、蔥基、菲基、芘基等。 m 為 0 或 1， n 為 0、1、2、3 中之任

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

一數，且為滿足 $2m + m = 2$ 或 3 之數目。

R^{L06} 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或為碳數 6 至 20 之可被取代之芳基，其具體例如與 R^{L05} 相同內容者。 R^{L07} 至 R^{L16} 為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之可含有雜原子的 1 價烴基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、*tert*-戊基、*n*-戊基、*n*-己基、*n*-辛基、*n*-壬基、*n*-癸基、環戊基、環己基、環戊甲基、環戊乙基、環戊丁基、環己甲基、環己乙基、環己丁基等直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，其氫原子之一部份可被羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、羰基、胺基、烷基胺基、氰基、氫硫基、烷硫基、磺基等所取代者； R^{L07} 至 R^{L16} 可相互形成環（例如， R^{L07} 與 R^{L08} 、 R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L08} 與 R^{L10} 、 R^{L09} 與 R^{L10} 、 R^{L11} 與 R^{L12} 、 R^{L13} 與 R^{L14} 等），此時，其為碳數 1 至 15 之可含有雜原子之 2 價烴基，或上記 1 價烴基之例示中去除 1 個氫原子所得者；又， R^{L07} 至 R^{L16} 於相鄰接之碳進行鍵結時可無須夾有其他原子而鍵結，或形成雙鍵（例如 R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L09} 與 R^{L15} 、 R^{L13} 與 R^{L15} 等）。

上記式 (L3) 之酸不穩定基，其具體例示如 1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-*n*-丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-*n*-丁基環戊基、1-*sec*-丁基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

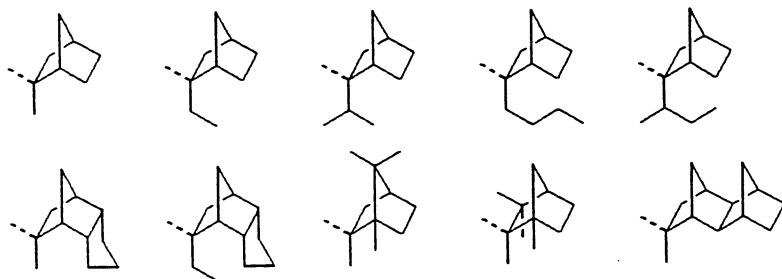
訂

始

五、發明說明(10)

環戊基、1-環戊基環戊基、1-環己基環戊基、1-(2-二環〔2.2.1〕戊基)環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、3-甲基-1-環戊烯-3-基、3-乙基-1-環戊烯-3-基、3-甲基-1-環己烯-3-基、3-乙基-1-環己烯-3-基等。

上記式(L4)所示酸不穩定基之具體例示如下記所示之基。



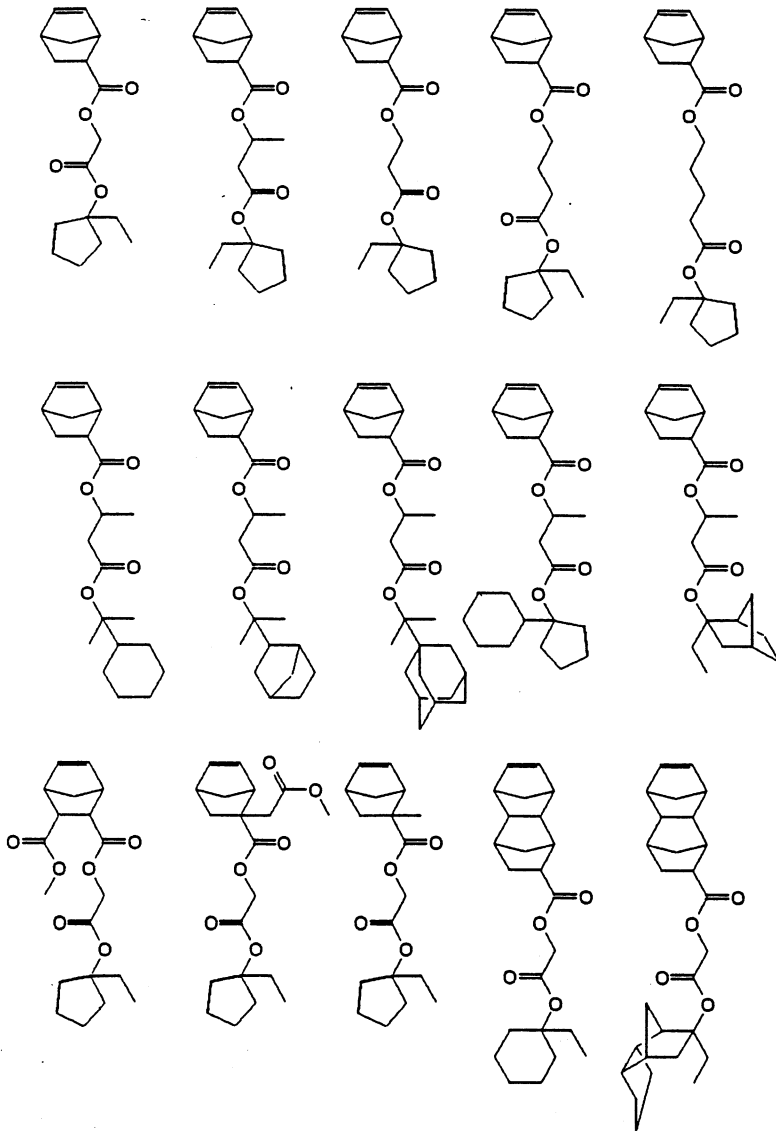
Z 為碳數 1 至 10 之 2 價烴基 (較佳為直鏈狀或支鏈狀伸烷基)，其具體之例如伸甲基、亞乙基、伸乙基、亞丙基、伸丙基、三甲撐、四甲撐、五甲撐、六甲撐、七甲撐等。k 為 0 或 1。

本發明之酯化合物之具體例如下所示，但並不僅限定於此。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(11)



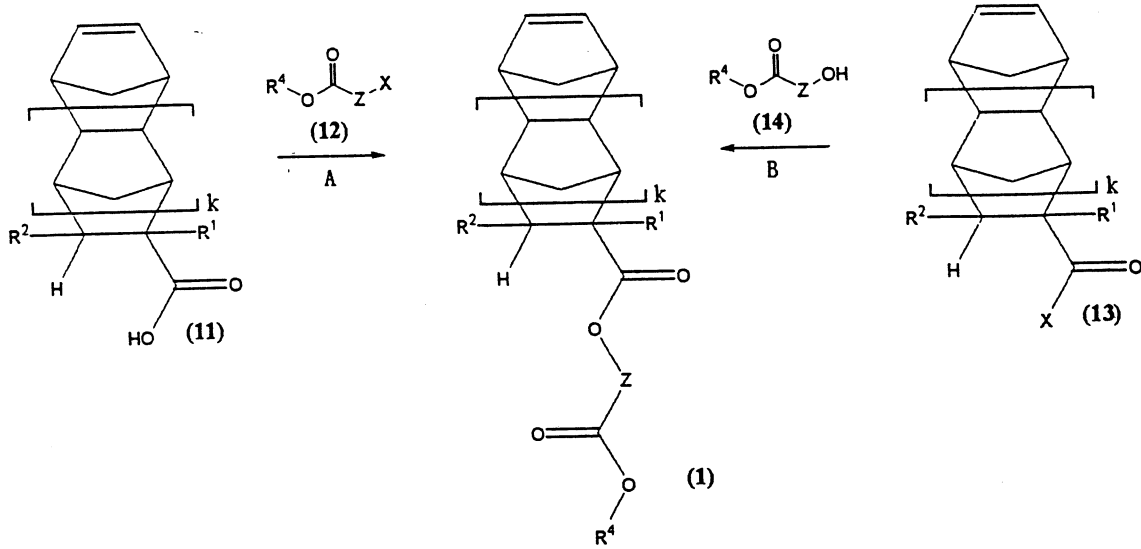
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

號

本發明之酯化合物之製造方法，例如可將下式(11)之羧酸與式(12)之鹵化烷基羧酸酯進行酯化反應(A步驟)，或將下式(13)之羧酸鹵化物與式(14)之羧基羧酸酯進行酯化反應(B步驟)而製得，但並不僅限定於此些方法。

五、發明說明 (12)



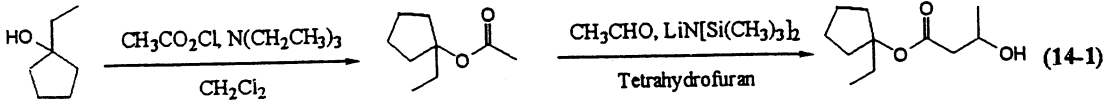
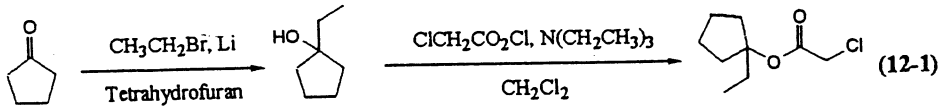
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

式中， R^1 、 R^2 、 R^4 、 Z 、 k 、 m 、 n 具有與上記相同之意義

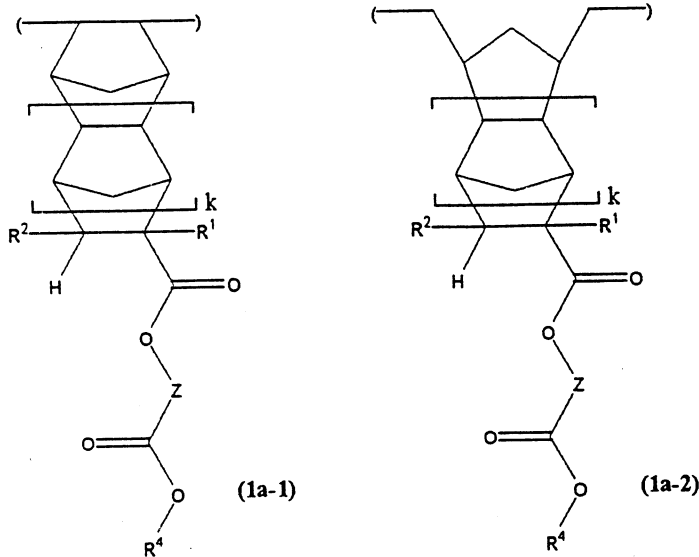
A 步驟之酯化反應，可再公知條件下容易地進行，較佳為以在四氫呋喃、 N, N -二甲基甲醯胺、二甲基次硫酸酯等溶媒中，將碳酸鉀、 $tert$ -丁氧化鉀等鹼混入其中，必要時可再以加熱等方法進行反應。又，B 步驟之酯化反應亦可以公知條件下進行，較佳為於苯等溶媒中，將二環己羧二醯亞胺等脫水劑混入其中，必要時可再以加熱等方法進行反應。

又，上記式 (12) 之鹵化烷基羧酸酯及式 (14) 之羥烷基羧酸酯之製造方法可將公知之反應以組合方式進行。因 Z 構造之不同使最適當之方法亦有所不同。例如， Z 為 $-CH_2-$ 時，鹵化烷基羧酸酯 (12-1) 與 Z 為 $-CH_2CH(CH_3)-$ 之羥烷基羧酸酯 (14-1) 之製造方法，具體之內容例如可以下記方法進行。

五、發明說明 (13)



本發明係提供以含有上記式 (1) 所示酯化合物為原料之 (1 a - 1) 或 (1 a - 2) 所示重複單位的重量平均分子量 1, 0 0 0 至 5 0 0, 0 0 0, 較佳為 5, 0 0 0 至 1 0 0, 0 0 0 之高分子化合物為目的。



其中， R^1 、 R^2 、 R^4 、 Z 、 k 具有與上記相同之意義。

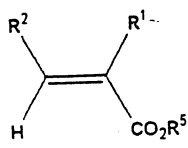
此時，本發明之高分子化合物，亦可含有 1 種以上由下記式 (2) 至 (10 a) 為單體所製得之下記 (2 a) 至 (10 a) 之單位作為構成單位。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

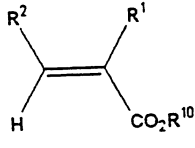
訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

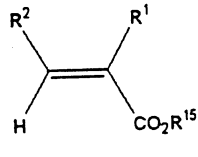
五、發明說明 (14)



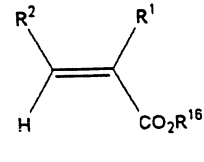
(2)



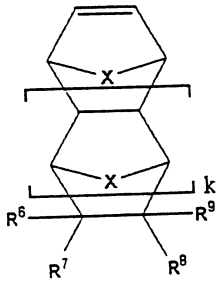
(3)



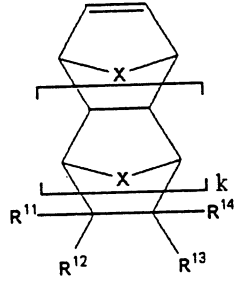
(4)



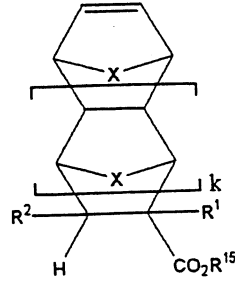
(5)



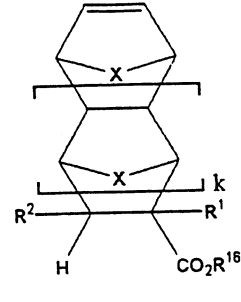
(6)



(7)



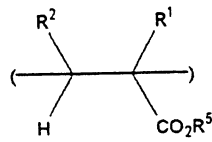
(8)



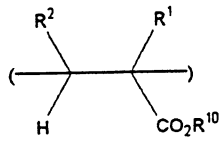
(9)



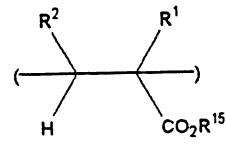
(10)



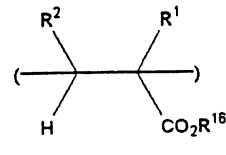
(2a)



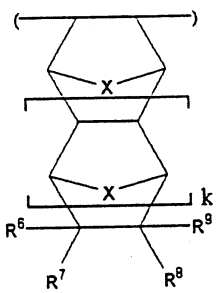
(3a)



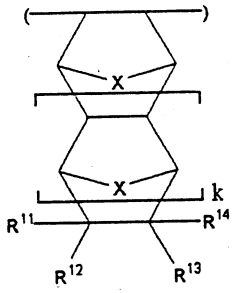
(4a)



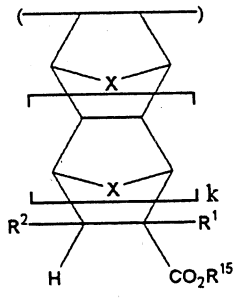
(5a)



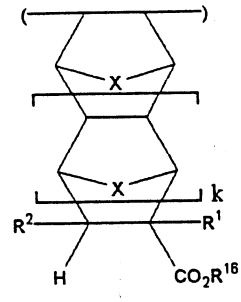
(6a-1)



(7a-1)



(8a-1)



(9a-1)

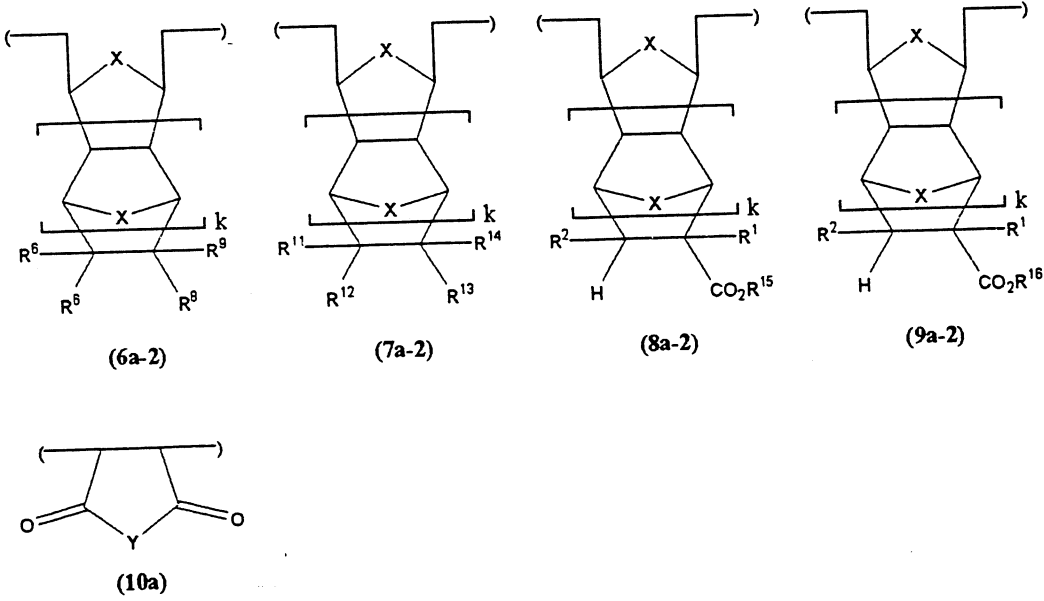
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

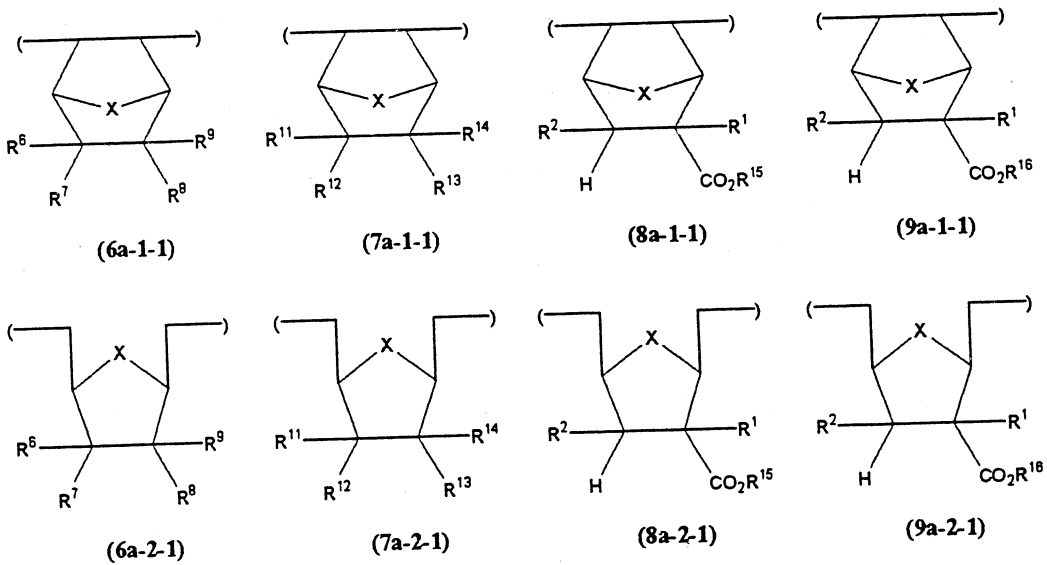
編

五、發明說明 (15)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

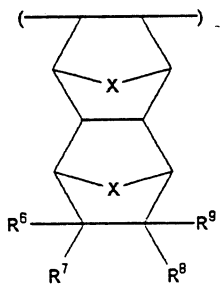


又，上記式中，X 爲 -CH₂- 或 -O-，Y 爲 -O- 或 -(NR¹⁷)-，；R¹⁻⁷ 爲氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，k 爲 0 或 1，因此，(6a-1) 至 (9a-2) 可以 (6a-1-1) 至 (9a-2-2) 表示。

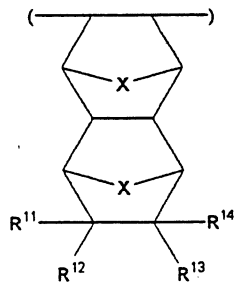


經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

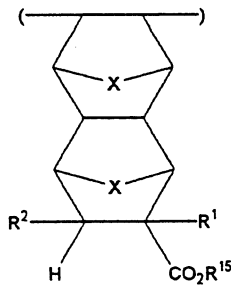
五、發明說明 (16)



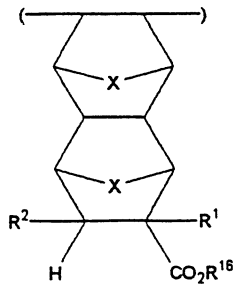
(6a-1-2)



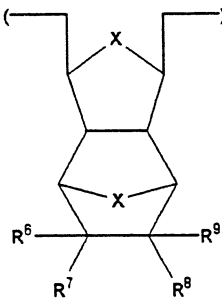
(7a-1-2)



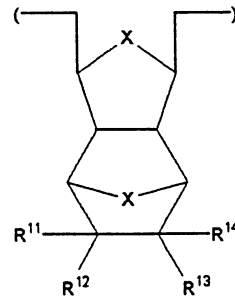
(8a-1-2)



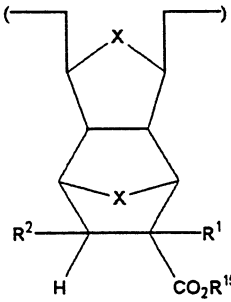
(9a-1-2)



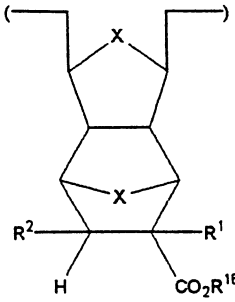
(6a-2-2)



(7a-2-2)



(8a-2-2)



(9a-2-2)

其中， R^1 、 R^2 具有與上記相同之意義。 R^5 為氫原子或碳數 1 至 15 之羧基或含羥基之 1 價烴基，其具體例如羧乙基、羧丁基、羧環戊基、羧環己基、羧原菠烷基、羧金剛烷基、羥乙基、羥丁基、羥基環戊基、羥基環己基、羥基原菠烷基、羥基金剛烷基等； R^6 至 R^8 中至少 1 個為碳數 1 至 15 之羧基或含羥基之 1 價烴基，其他部分為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基；碳數 1 至 15 之羧基或含羥基之 1 價烴基，其具體例如羧基、羧甲基、羧乙基、羧丁基、羥甲基、羥乙基、羥丁基、2-羧基乙氧羰基、4-羧基丁氧羰基、2-羥基乙氧羰基、4-羥基丁氧羰基、羧基環戊氧基羰基、羧基環己氧基羰基、羧基原菠烷氧基羰基、羧基金剛烷氧基羰基、羥基環戊氧基羰基、羥基環己氧基羰基、羥基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

總

五、發明說明(17)

原蒴烷氧羰基、羥基金剛烷氧基羰基等；碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基之具體例如與 R^3 所例示之內容相同； R^6 至 R^9 可相互形成環，此時 R^6 至 R^9 中至少 1 個為碳數 1 至 15 之羰基或含羥基之 2 價烴基，其他部分為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀伸烷基；碳數 1 至 15 之羰基或含羥基之 2 價烴基，具體之例示如，將上記羰基或含羥基之 1 價烴基中例示之取代基去除 1 個氫原子後所得之取代基等；碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基之具體例示例如與 R^3 所示內容中去除 1 個氫原子之內容相同。

R^{10} 之碳數 3 至 15 之含有 $-CO_2-$ 部分構造之 1 價烴基，其具體例如 2-二氧五圓環-3-基、4,4-二甲基-2-二氧五圓環-3-基、4-甲基-2-羰基噁烷-4-基、2-羰基-1,3-二氧五圓環-4-基、5-甲基-2-二氧五圓環-5-基等； R^{11} 至 R^{14} 中至少 1 個為碳數 2 至 15 之含有 $-CO_2-$ 部分構造之 1 價烴基，其他為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基；碳數 2 至 15 之含有 $-CO_2-$ 部分構造之 1 價烴基，其具體例如 2-二氧五圓環-3-基氧羰基、4,4-二甲基-2-二氧五圓環-3-基氧羰基、4-甲基-2-羰基噁烷-4-基氧羰基、2-羰基-1,3-二氧五圓環-4-基甲基氧羰基、5-甲基-2-二氧五圓環-5-基氧羰基等；碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，其具體例示例如與 R^3 所示之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

編

五、發明說明(18)

內容相同； R^{11} 至 R^{14} 可相互形成環，此時 R^{11} 至 R^{14} 中至少1個為碳數1至15之含有 $-CO_2-$ 部分構造之2價烴基，其他為各自獨立之單鍵或碳數1至15之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基；碳數1至15之含有 $-CO_2-$ 部分構造之2價烴基，其具體例如1-羧基-2-噁丙烷-1,3-二基、1,3-二羧基-2-噁丙烷-1,3-二基、1-羧基-2-噁丁烷-1,4-二基、1,3-二羧基-2-噁丁烷-1,4-二基等、及由上記含有 $-CO_2-$ 部分構造之1價烴基中所例示之取代基中去除1個氫原子後所得之取代基等；碳數1至15之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基之具體例示例如與 R^3 所
示內容中去除1個氫原子之內容相同。

R^{15} 為碳數7至15之多環式烴基或含多環式烴基之烷基，具體之例如原菠烷基、二環〔3.3.1〕壬基、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基、原菠烷基甲基、金剛烷基甲基等； R^{16} 為酸不穩定基；X為 $-CH_2-$ 或氧原子，Y為 $-O-$ 或 $-(NR^{17})-$ ； R^{17} 為氫原子或碳數1至15之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，其具體例示例如與 R^3 所例示之內容相同。

R^{16} 之酸不穩定基，具體而言例如下記式(L1)至(L4)所示之基，碳數4至20，較佳為4至15之三級烷基，各烷基為碳數1至6之三烷基矽烷基，碳數4

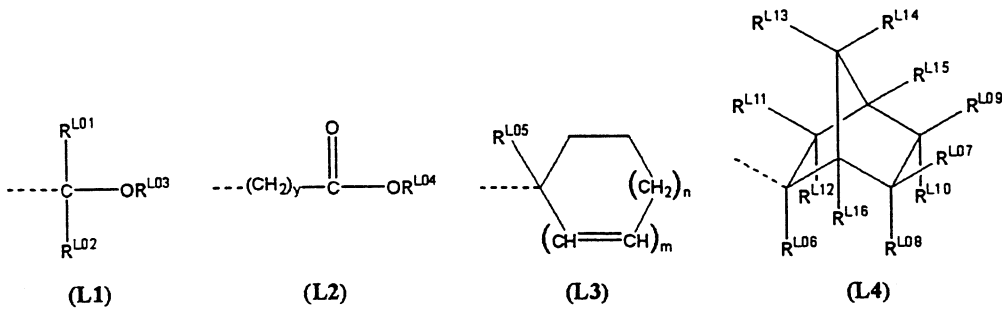
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

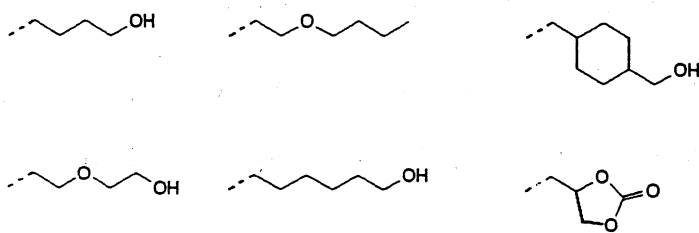
線

五、發明說明(19)

至 20 之羰烷基等。



式中， R^{L01} 、 R^{L02} 為氫原子或碳數 1 至 18，較佳為 1 至 10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、*n*-辛基等； R^{L03} 為碳數 1 至 18，較佳為 1 至 10 之可含有氧原子等雜原子之 1 價烴基、直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，或其氫原子之一部分可被羥基、烷氧基、羰基、胺基、烷胺基所取代者，其具體例如下記之經取代的烷基等。



R^{L01} 與 R^{L02} 、 R^{L01} 與 R^{L03} 、 R^{L02} 與 R^{L03} 可形成環，形成環時， R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} 各自為碳數 1 至 18、較佳為 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。

R^{L04} 為碳數 4 至 20、較佳為 4 至 15 之三級烷基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(20)

、各烷基為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之羧烷基或上記式 (L1) 所示之基；三級烷基之具體例如 tert-丁基、tert-戊基、1,1-二乙基丙基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基等。三烷基矽烷基之具體例如三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、二甲基-tert-丁基矽烷基等。羧烷基之具體例如 3-羧基環己基、4-甲基-2-羧基噁烷-4-基、5-甲基-5-二氧五環環-4-基等。y 為 0 至 6 之整數。

R^{L05} 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或碳數 6 至 20 之可被取代之芳基，直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基之具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基等；可被取代之芳基之具體例示如苯基、甲基苯基、萘基、蔥基、菲基、芘基等。m 為 0 或 1，n 為 0、1、2、3 中之任一數，且為滿足 $2m + n = 2$ 或 3 之數目。

R^{L06} 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或為碳數 6 至 20 之可被取代之芳基，其具體例如與 R^{L05} 相同內容者。 R^{L07} 至 R^{L16} 為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之可含有雜原子的 1 價烴基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

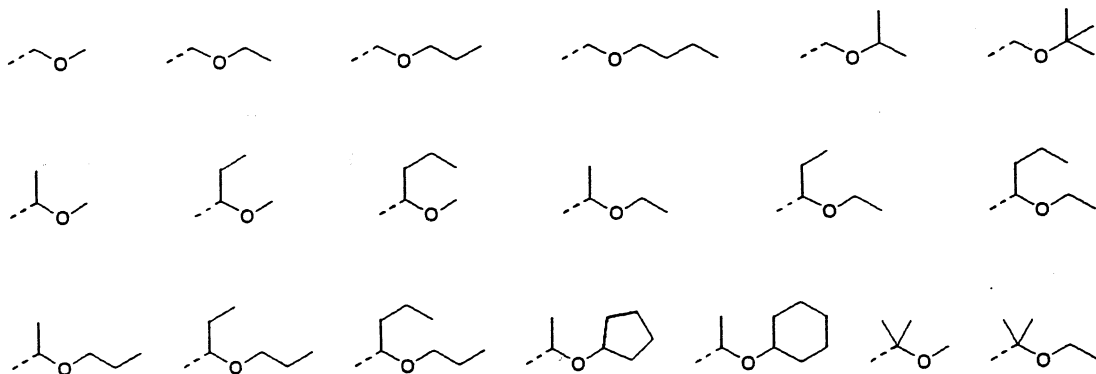
訂

五、發明說明(21)

、n-辛基、n-壬基、n-癸基、環戊基、環己基、環戊甲基、環戊乙基、環戊丁基、環己甲基、環己乙基、環己丁基等直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，其氫原子之一部份可被羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、羰基、胺基、烷基胺基、氰基、氫硫基、烷硫基、磺基等所取代者；

R^{L07} 至 R^{L16} 可相互形成環（例如， R^{L07} 與 R^{L08} 、 R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L08} 與 R^{L10} 、 R^{L09} 與 R^{L10} 、 R^{L11} 與 R^{L12} 、 R^{L13} 與 R^{L14} 等），此時，為碳數 1 至 15 之可含有雜原子之 2 價烴基，或上記 1 價烴基之例示中去除 1 個氫原子所得者；又， R^{L07} 至 R^{L16} 於相鄰接之碳進行鍵結時可無須夾有其他原子而鍵結，或形成雙鍵（例如 R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L09} 與 R^{L15} 、 R^{L13} 與 R^{L15} 等）。

上式 (L1) 所示酸不穩定基中，具有直鏈狀或支鏈狀之取代基之具體例如下記之基。



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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

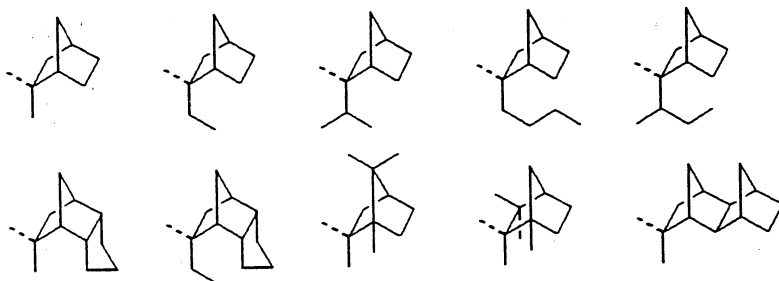
五、發明說明(22)

上記式(L2)所示酸不穩定基中之具體例如

tert-丁氧羰基、tert-丁氧羰甲基、tert-戊氧羰基、tert-戊氧羰甲基、1,1-二乙基丙氧羰基、1,1-二乙基丙氧羰甲基、1-乙基環戊基氧羰基、1-乙基環戊基氧羰甲基、1-乙基-2-環戊烯氧羰基、1-乙基-2-環戊烯氧羰甲基、1-乙氧乙氧羰甲基、2-四氫吡喃氧羰甲基、2-四氫呋喃氧羰甲基等。

上記式(L3)所示酸不穩定基之具體例示如1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-n-丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-n-丁基環戊基、1-sec-丁基環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、3-甲基-1-環戊烯-3-基、3-乙基-1-環戊烯-3-基、3-甲基-1-環己烯-3-基、3-乙基-1-環己烯-3-基等。

上記式(L4)所示酸不穩定基之具體例示如下記所示之基。



本發明之高分子化合物的製造方法，一般係由上記式(1)所示酯化合物作為第1單體，再配合1種以上選自下記式(2)至(10)所示之化合物作為第2種以後之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明(23)

單體，經共聚合反應而製得者。

共聚合反應中，可以對各單體之存在比例作適當之調節，以製得可發揮出作為光阻材料時獲得較佳性能之高分子化合物。

本發明之高分子化合物之製造方法中，係於

(i) 上記式(1)所示單體，

(ii) 上記式(2)至(10)所示單體

以外，再添加

(iii) 上記式(i)、(ii)以外之含碳—碳雙鍵之單體，例如甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、馬來酸二甲酯、依康酸二甲酯等經取代丙烯酸酯類，馬來酸、富馬酸、依康酸等不飽和羧酸、原菠烯、原菠烯-5-羧酸甲酯等經取代原菠烯類，依康酸酐等不飽和酸酐或其他單體進行共聚合亦可。

本發明之高分子化合物，

(I) 上記式(1)之單體為基礎之式(1a-1)或(1a-2)構成單位係含有0莫耳%至100莫耳%，較佳為含有20莫耳%至90莫耳%，更佳為含有30莫耳%至80莫耳%，

(II) 上記式(2)至(10)之單體為基礎之1種或2種以上選自式(2a)至(10a)之構成單位係含有0莫耳%至100莫耳%，較佳為含有1莫耳%至95莫耳%，更佳為含有5莫耳%至90莫耳%，

(III) 1種或2種以上選自上記式(iii)單

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

第

五、發明說明(24)

體為基礎之構成單位係含有0莫耳%至80莫耳%，較佳為含有0莫耳%至70莫耳%，更佳為含有0莫耳%至50莫耳%。

又，本發明之高分子化合物之重量平均分子量為1,000至500,000，較佳為3,000至100,000之範圍。超過此一範圍時，蝕刻耐性將極端降低，而未能確保曝光前後之溶解速度差，而會有造成解像性降低之情形。

本發明之高分子化合物之製造方法，係將式(1)之酯化合物與含有碳-碳雙鍵之其他化合物(例如上記

(i i)及/或(i i i)之單體)以公知之聚合反應經過聚合而製得者。共聚合反應可以各種形式進行，具體之例示如自由基聚合、陰離子聚合、配位聚合反應等方法。

自由基聚合反應之反應條件為，(a)溶劑係使用苯等烴類、四氫呋喃等醚類、乙醇等醇類、或甲基異丁酮等酮類，(b)聚合起始劑係使用2,2'-偶氮雙異丁腈等偶氮化合物，或過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等過氧化物，(c)反應溫度保持在0℃至100℃之範圍，(d)反應時間以在0.5小時至48小時間之範圍為佳，但反應並不限定在此範圍以內。

陰離子聚合反應之反應條件為，(a)溶劑係使用苯等烴類、四氫呋喃等醚類、或液態胺，(b)聚合起始劑係使用鈉、鉀等金屬，n-丁基鋰、sec-丁基鋰等鹼金屬，縮酮，或格利雅反應劑，(c)反應溫度保持在-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

繪

五、發明說明(25)

78℃至0℃之範圍，(d)反應時間以在0.5小時至48小時之範圍，(e)停止劑使用甲醇等提供陽離子之化合物，碘化甲酯等鹵化物，或其他親電子性物質等為佳，但反應條件並不僅限定在此範圍以內。

配位聚合反應之反應條件為，(a)溶劑係使用n-庚烷、甲苯等烴類，(b)觸媒係使用鈦等過渡金屬與烷基鋁所得之齊格勒觸媒、鉻與鎳化合物負載於金屬氧化物上之菲利浦斯觸媒、及以鎢與錒之混合觸媒為代表之烯烴-取代之混合觸媒等，(c)反應溫度保持在0℃至100℃之範圍，(d)反應時間以在0.5小時至48小時之範圍為佳，但並非將此範圍以外之情形排除。

共聚合反應中，可適當地調整各單體之存在比例，以利於作為光阻劑材料時可發揮出較佳性能之高分子化合物。

自由基聚合反應之反應條件為，(a)溶劑係使用苯等烴類、四氫呋喃等醚類、乙醇等醇類、或甲基異丁酮等酮類，(b)聚合起始劑係使用2,2'-偶氮雙異丁腈等偶氮化合物、或過氧化苯偶因、過氧化月桂醯等過氧化物等，(c)反應溫度保持在0℃至100℃之範圍，(d)反應時間以在0.5小時至48小時之範圍為佳，但並非排除此範圍以外之情形。

又，本發明之高分子化合物極適合作為光阻材料，特別是增強化學型光阻材料之基礎樹脂，而本發明復以提供含有此高分子化合物之光阻材料為特徵。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

第

五、發明說明(26)

本發明之光阻材料，係含有此高分子化合物與可感應高能量線或電子線以產生酸之化合物（以下簡稱酸產生劑）、有機溶劑，必要時可再含有其他成分。

本發明所使用之酸產生劑例如：

下記式（P 1 a - 1）、（P 1 a - 2）或（p 1 b）之鎊鹽，

下記式（P 2）之二偶氮甲烷衍生物，

下記式（P 3）之乙二肼衍生物，

下記式（P 4）之雙磺酸衍生物，

下記式（P 5）之 N - 羥基醯亞胺化合物之磺酸酯，

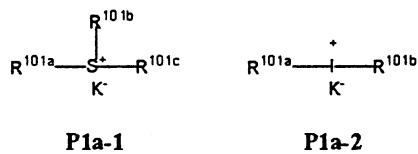
β - 酮磺酸衍生物，

二磺酸衍生物，

硝基苄基磺酸酯衍生物，

磺酸酯衍生物

等。



（式中， R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} 各自為碳數 1

至 12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、烯基、羧烷基或羧烯基，碳數 6 至 20 之芳基，或碳數 7 至 12 之芳烷基或芳羧烷基等，此些基中氫原子之一部份或全部可被烷氧基等所取代。又， R^{101b} 與 R^{101c} 可形成環，形成環時

， R^{101b} 、 R^{101c} 各自為碳數 1 至 6 之伸烷基。K⁻ 為非親核性對向離子）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

續

五、發明說明(27)

上記 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} 其相互間可為相同或不同，具體例中，烷基例如甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、環丙甲基、4-甲基環己基、環己甲基、原菠烷基、金剛烷基等。烯基例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。羧烷基例如2-羧基環戊基、2-羧基環己基等、2-羧基丙基、2-環戊基-2-羧基乙基、2-環己基-2-羧基乙基、2-(4-甲基環己基)-2-羧基乙基等；芳基例如苯基、萘基等或，*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，甲基萘基、乙基萘基等烷基萘基，甲氧基萘基、乙氧基萘基等烷氧基萘基，二甲基萘基、二乙基萘基等二烷基萘基，二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷氧基萘基；芳烷基例如苄基、苯基乙基、苯乙基等；芳羧烷基例如2-苯基-2-羧乙基、2-(1-萘基)-2-羧乙基、2-(2-萘基)-2-羧乙基等2-芳基-2-羧乙基等。 K^+ 非親核性對向離子，例如氯化物離子、溴化物離子等鹵化物離子，三氟甲酸鹽、1,1,1-三氟乙烷磺酸鹽、全氟丁烷磺酸鹽等氟烷基磺酸鹽，甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、4-氟苯基磺酸鹽、1,2,3,4,

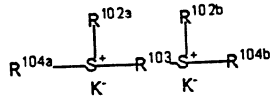
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

續

五、發明說明(28)

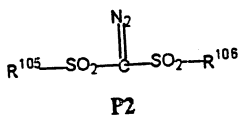
5-五氟苯基磺酸鹽等芳基磺酸鹽，甲磺醯鹽、丁烷磺酸鹽等烷基磺酸鹽等。



P1b

(式中， R^{102a} 、 R^{102b} 各自為碳數1至8之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； R^{103} 為碳數1至10之直鏈狀、支鏈狀或環狀伸烷基； R^{104a} 、 R^{104b} 各自為碳數3至7之2-羰烷基； K^- 為非親核性對向離子)。

上記 R^{102a} 、 R^{102b} 之具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環丙甲基、4-甲基環己基、環己基甲基等。 R^{103} 之具體例如伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、1,4-伸環己基、1,2-伸環己基、1,3-伸環己基、1,4-伸環辛基、1,4-伸環己二甲基等。 R^{104a} 、 R^{104b} 例如2-羰基丙基、2-羰基環戊基、2-羰基環己基、2-羰基環庚基等。 K^- 與式(P1a-1)及(P1a-2)所說明之內容相同。



(式中， R^{105} 、 R^{106} 為碳數1至12之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或鹵化烷基，碳數6至20之芳基或鹵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

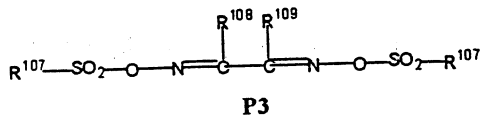
訂

線

五、發明說明(29)

化芳基或碳數 7 至 12 之芳烷基)。

R^{105} 、 R^{106} 之烷基例如甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、原菠烷基、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、九氟丁基等；芳基例如苯基、*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；鹵化芳基之氟苯基、氯苯基、1,2,3,4,5-五氟苯基等；芳烷基例如苄基、苯乙基等。



(式中， R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} 為碳數 1 至 12 之直鏈狀、支鏈狀、環狀烷基或鹵化烷基，碳數 6 至 20 之芳基或鹵化芳基，或碳數 7 至 12 之芳烷基； R^{108} 、 R^{109} 可相互鍵結形成環狀構造，形成環狀構造時， R^{108} 、 R^{109} 各自為碳數 1 至 6 之直鏈狀、支鏈狀之伸烷基)。

R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} 之烷基、鹵化烷基、芳基、鹵化芳基、芳烷基之例示與 R^{105} 、 R^{106} 之說明內容相

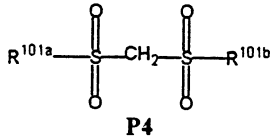
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

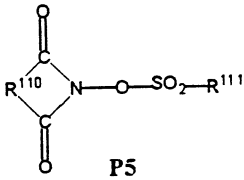
續

五、發明說明(30)

同；又， R^{108} 、 R^{109} 之伸烷基則如伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基等。



(式中， R^{101a} 、 R^{101b} 具有與上記內容相同之意義。)



(式中， R^{110} 為碳數6至10之伸芳基、碳數1至6之伸烷基或碳數2至6之伸烯基，此些取代基中氫原子之一部份或全部可再被碳數1至4之直鏈狀或支鏈狀之烷基或烷氧基、硝基、乙醯基或苯基所取代； R^{111} 為碳數1至8之直鏈狀、支鏈狀或經取代之烷基、烯基或烷氧烷基、苯基、或萘基，此些取代基中氫原子之一部份或全部可再被碳數1至4之烷基或烷氧基；碳數1至4之烷基、烷氧基、硝基、乙醯基或苯基所取代之苯基；碳數3至5之雜芳基；或氫原子、氟原子所取代亦可)。

其中， R^{110} 之伸芳基例如1,2-伸苯基、1,8-伸萘基等；伸烷基例如伸甲基、1,2-伸乙基、1,3-伸丙基、1,4-伸丁基、1-苯基-1,2-伸乙基、原菠烷-2,3-二基等；伸烯基例如1,2-伸乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(31)

烯基、1-苯基-1,2-伸乙烯基、5-原菠烷-2,3-二基等。R¹¹¹之烷基則與R^{101a}至R^{101c}之內容相同，烯基例如乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、異丁烯基、1-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、二甲基烯丙基、1-己烯基、3-己烯基、5-己烯基、1-庚烯基、3-庚烯基、6-庚烯基、7-辛烯基等；烷氧烷基例如、甲氧甲基、乙氧甲基、丙氧甲基、丁氧甲基、戊氧甲基、己氧甲基、庚氧甲基、甲氧乙基、乙氧乙基、丙氧乙基、丁氧乙基、戊氧乙基、己氧乙基、甲氧丙基、乙氧丙基、丙氧丙基、甲氧丁基、乙氧丁基、丙氧丁基、甲氧戊基、乙氧戊基、甲氧己基、甲氧庚基等。

又，可再被取代之碳數1至4之烷基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基等，碳數1至4之烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、n-丁氧基、異丁氧基、tert-丁氧基等；碳數1至4之烷基、烷氧基、硝基或乙醯基所取代之苯基，例如苯基、甲苯基、p-tert-丁氧苯基、p-乙醯苯基、p-硝基苯基等；碳數3至5之雜芳基例如吡啶基、呋喃基等。

具體而言，例如三氟甲烷碳酸二苯基碘鎂、三氟甲烷磺酸(p-tert-丁氧苯基)苯基碘鎂、p-甲苯磺酸二苯基碘鎂、p-甲苯磺酸(p-tert-丁氧苯基)苯基碘鎂、三氟甲烷磺酸三苯基鎂、三氟甲烷磺酸(p

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(32)

- t e r t - 丁氧苯基) 二苯基銻、三氟甲烷磺酸雙 (p - t e r t - 丁氧苯基) 苯基銻、三氟甲烷磺酸三 (p - t e r t - 丁氧苯基) 銻、p - 甲苯磺酸三苯基銻、p - 甲苯磺酸 (p - t e r t - 丁氧苯基) 二苯基銻、p - 甲苯磺酸雙 (p - t e r t - 丁氧苯基) 苯基銻、p - 甲苯磺酸三 (p - t e r t - 丁氧苯基) 銻、九氟丁烷磺酸三苯基銻、丁烷磺酸三苯基銻、三氟甲烷磺酸三甲基銻、p - 甲苯磺酸三甲基銻、三氟甲烷磺酸環己甲基 (2 - 羰基環己基) 銻、p - 甲苯磺酸環己甲基 (2 - 羰基環己基) 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、三氟甲烷磺三萘基銻、三氟甲烷磺酸環己甲基 (2 - 羰基環己基) 銻、三氟甲烷磺酸 (2 - 原菠烷基) 甲基 (2 - 羰基環己基) 銻、乙烯雙 [甲基 (2 - 羰基環己基) 銻三氟甲烷磺酸酯]、1, 2 - 萘基羰基四氫硫鹽三聚物等銻鹽；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 (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) 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 (s e c - 戊基磺醯基) 二偶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

編

五、發明說明 (33)

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 -二甲基乙二肼、雙-O-(p-甲苯磺醯基)- α -二苯基乙二肼、雙-O-(p-甲苯磺醯基)- α -二環己基乙二肼、雙-O-(p-甲苯磺醯基)-2,3-戊二醇乙二肼、雙-O-(p-甲苯磺醯基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二肼、雙-O-(n-丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-O-(n-丁烷磺醯基)- α -二乙基乙二肼、雙-O-(n-丁烷磺醯基)- α -二環己基乙二肼、雙-O-(n-丁烷磺醯基)-2,3-戊二醇乙二肼、雙-O-(n-丁烷磺醯基)-2-甲基-3,4-戊二醇乙二肼、雙-O-(甲烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-O-(三氟甲烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-O-(1,1,1-三氟乙烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-O-(tert-丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-O-(全氟辛烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-O-(環己烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-O-(苯磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-O-(p-氟基苯磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-O-(p-tert-丁基苯磺醯基)- α -二甲基乙二肼、雙-O-(二甲苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(34)

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；雙萘基磺醯甲烷、
 雙三氟甲基磺醯甲烷、雙甲基磺醯甲烷、雙乙基磺醯甲烷
 、雙丙基磺醯甲烷、雙異丙基磺醯甲烷、雙 - p - 甲苯磺
 醯甲烷、雙苯磺醯甲烷等雙磺醯衍生物；2 - 環己基羰基
 - 2 - (p - 甲苯磺醯) 丙烷、2 - 異丙基磺醯基 - 2 -
 (p - 甲苯磺醯基) 丙烷等 β - 酮磺衍生物；二苯基二磺
 、二環己基二磺等二磺衍生物；p - 甲苯磺酸 2, 6 - 二
 硝基苯酯、p - 甲苯磺酸 2, 4 - 二硝基苯酯等硝基苯基
 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 - 甲苯磺醯氧基) 苯等磺酸酯衍生物。N - 羥基琥珀
 醯亞胺甲烷磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺三氟甲烷磺酸酯
 、N - 羥基琥珀醯亞胺乙烷磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺
 1 - 丙烷磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺 2 - 丙烷磺酸酯、
 N - 羥基琥珀醯亞胺 1 - 戊烷磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞
 胺 1 - 辛烷磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺 p - 甲苯磺酸酯
 、N - 羥基琥珀醯亞胺 p - 甲氧苯基磺酸酯、N - 羥基琥
 珀醯亞胺 2 - 氯乙烷磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺苯基磺
 酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺 - 2, 4, 6 - 三甲基苯磺酸
 酯、N - 羥基琥珀醯亞胺 1 - 萘磺酸酯、N - 羥基琥珀醯
 亞胺 2 - 萘磺酸酯、N - 羥基 - 2 - 苯基琥珀醯亞胺甲烷
 磺酸酯、N - 羥基馬來醯亞胺甲烷磺酸酯、N - 羥基馬來
 醯亞胺乙烷磺酸酯、N - 羥基 - 2 - 苯基馬來醯亞胺甲烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(35)

磺酸酯、N-羥基谷氨醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基谷氨醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基鄰苯二甲醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基鄰苯二甲醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基鄰苯二甲醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基鄰苯二甲醯亞胺p-甲苯磺酸酯、N-羥基萘基醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基萘基醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基-5-原菠烷基-2,3-二羧基醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基-5-原菠烷基-2,3-二羧基醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基-5-原菠烷基-2,3-二羧基醯亞胺p-甲苯磺酸酯等N-羥基醯亞胺之磺酸酯衍生物等；三氟甲烷磺酸三苯基銻、三氟甲烷磺酸(p-tert-丁氧苯基)二苯基銻、三氟甲烷磺酸三(p-tert-丁氧苯基)銻、p-甲苯磺酸三苯基銻、p-甲苯磺酸(p-tert-丁氧苯基)二苯基銻、p-甲苯磺酸三(p-tert-丁氧苯基)銻、三氟甲烷磺酸三萘基銻、三氟甲烷磺酸環己基甲基(2-羧基環己基)銻、三氟甲烷磺酸(2-原菠烷基)甲基(2-羧基環己基)銻、1,2-萘羧甲基四氫硫苯銻三氟甲烷等銻鹽；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(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)二偶氮甲烷等二偶氮甲烷衍生物；雙-O-(p-甲苯磺醯基)- α

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(36)

—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；雙萘基磺酸甲烷等雙磺酸衍生物等。又以N—羥基琥珀醯亞胺甲烷磺酸酯、N—羥基琥珀醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N—羥基琥珀醯亞胺1—丙烷磺酸酯、N—羥基琥珀醯亞胺2—丙烷磺酸酯、N—羥基琥珀醯亞胺1—戊烷磺酸酯、N—羥基琥珀醯亞胺p—甲苯磺酸酯、N—羥基萘基醯亞胺甲烷磺酸酯、N—羥基萘基醯亞胺苯磺酸酯等N—羥基亞胺化合物之酯衍生物為較佳。又，上記酸產生劑可單獨1種或將2種以上組合使用。鎊鹽有提高矩形性之優良效果，二偶氮甲烷衍生物及乙二肟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，以對基礎樹脂100份（重量份，以下相同）較佳為0.1~15份，更佳為0.5~8份。若低於0.1份時會有感度惡化之情形產生，高於15份時會使透明性降低而會產生解像性惡化之情形。

本發明所使用之有機溶劑，只要是可溶解基礎樹脂、酸產生劑、其他添加劑等之有機溶媒皆可以使用。此有機溶劑例如，環己酮、甲基—2—n—戊酮等酮類；3—甲氧基丁醇、3—甲基—3—甲氧基丁醇、1—甲氧基—2—丙醇、1—乙氧基—2—丙醇等醇類；丙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚等醚類；丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(37)

酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸tert-丁酯、丙酸tert-丁酯、丙酸乙二醇-單-tert-丁醚乙酸酯等酯類，其可單獨使用1種或將2種以上混合使用，且不限定於上述化合物。本發明中，此些溶劑中對光阻成份中酸產生劑之溶解性最優良的除乙二醇二甲基醚或1-乙氧基-2-丙醇以外，其他如作為安全溶劑之丙二醇單甲基醚乙酸酯及其他混合溶劑皆可以配合使用。

有機溶劑之使用量，以對基礎樹脂100份為200至1,000份，又以400至800份為更佳。

本發明之光阻材料中，可再添加與含有上記式(1)所示酯化合物作為原料之上記式(1a-1)或(1a-2)所示重複單位的高分子化合物不同之其他高分子化合物。

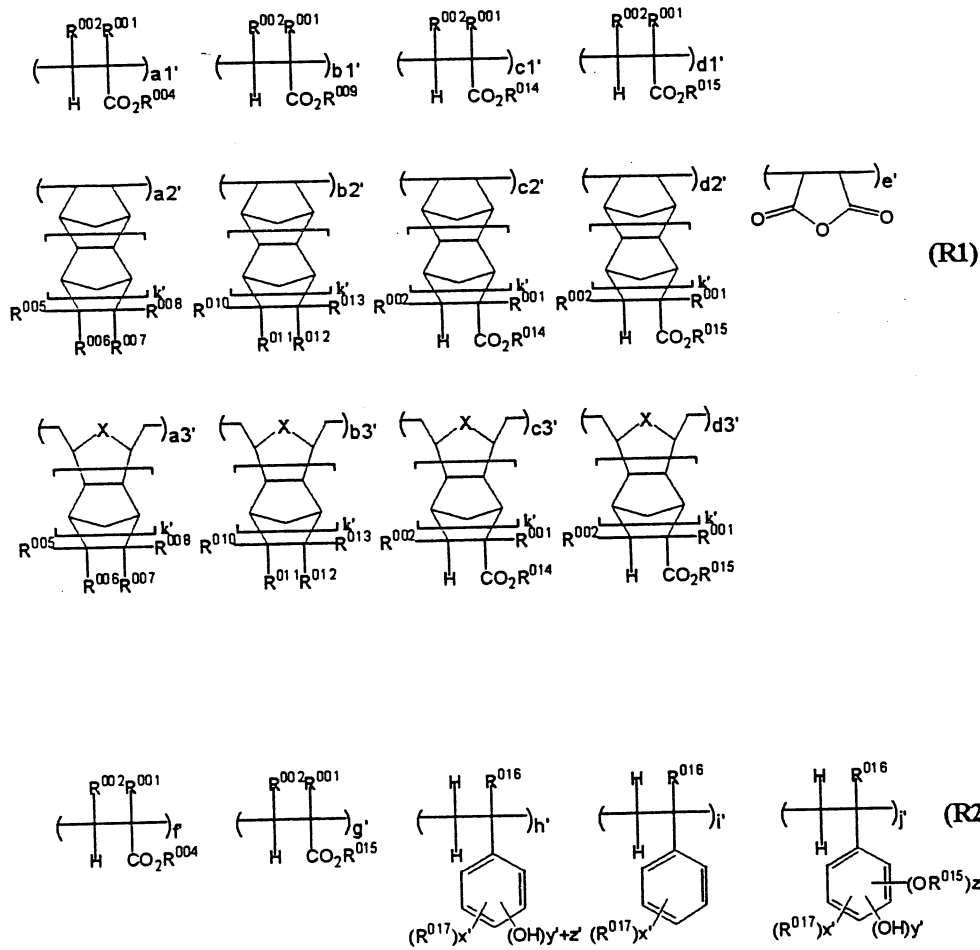
上記其他高分子化合物的具體例，如具有下式(R1)及/或下式(R2)所示單位之重量平均分子量1,000~500,000，較佳為5,000~100,000之高分子化合物，但並不受此內容所限制。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (38)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

(式中，R⁰⁰¹ 為氫原子、甲基或

C H₂ C O₂ R⁰⁰³；R⁰⁰² 為氫原子、甲基或

C O₂ R⁰⁰³；R⁰⁰³ 為碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀

或環狀烷基；R⁰⁰⁴ 為氫原子或碳數 1 至 15 之羧基或含

羥基之 1 價烴基；R⁰⁰⁵ 至 R⁰⁰⁸ 中至少 1 個為碳數 1 至

15 之羧基或含羥基之 1 價烴基，其他為各自獨立之氫原

子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基；R⁰⁰⁵

至 R⁰⁰⁸ 可相互形成環，此時 R⁰⁰⁵ 至 R⁰⁰⁸ 中至少 1 個

為碳數 1 至 15 之羧基或含羥基之 2 價烴基，其他為各自

獨立之單鍵或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(39)

烷基； R^{009} 為碳數 3 至 15 之含有 $-CO_2-$ 一部分構造之 1 價烴基； R^{010} 至 R^{013} 中至少 1 個為碳數 2 至 15 之含有 $-CO_2-$ 一部分構造之 1 價烴基，其他部分為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； R^{010} 至 R^{013} 可相互形成環，此時 R^{010} 至 R^{013} 中至少 1 個為碳數 1 至 15 之含有 $-CO_2-$ 一部分構造之 2 價烴基，其他部分為各自獨立之單鍵或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基； R^{014} 為碳數 7 至 15 之多環式烴基或含多環式烴基之烷基； R^{015} 為酸不穩定基； R^{016} 為氫原子或甲基； R^{017} 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； k' 為 0 或 1； a_1' 、 a_2' 、 a_3' 、 b_1' 、 b_2' 、 b_3' 、 c_1' 、 c_2' 、 c_3' 、 d_1' 、 d_2' 、 d_3' 、 e' 為 0 以上 1 以下之數，且滿足 $a_1' + a_2' + a_3' + b_1' + b_2' + b_3' + c_1' + c_2' + c_3' + d_1' + d_2' + d_3' + e' = 1$ ； f' 、 g' 、 h' 、 i' 、 j' 為 0 以上 1 以下之數，且滿足 $f' + g' + h' + i' + j' = 1$ 之數。)

又，其各自取代基之具體例如 $R^1 \sim R^{16}$ 所示之內容。

上記含有式 (1.a-1) 與式 (1.a-2) 所示重複單位之高分子化合物與其他高分子化合物之配合比例，以 10:90 至 90:10，又以 20:80 至 80:20

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(40)

之重量比的範圍為最佳。上記含有式(1a-1)與式(1a-2)所示單位之高分子化合物之配合比例低於此範圍時，作為光阻材料時並不能得到較佳之性能。又，可以對上述配合比例作適當變更之方式，以對光阻材料之性能進行調整。

又，上記其他高分子化合物並不僅限定添加1種，亦可添加2種以上。一般以使用多數種高分子化合物之方式即可對光阻材料之性能進行調整。

本發明之光阻材料，可再添加溶解控制劑。溶解控制劑為平均分子量100~1,000，更佳為150~800之分子內具有2個以上苯酚性羥基之化合物，且該苯酚性羥基中之氫原子受酸不穩定基以全體平均之0~100莫耳%的比例取代所得之化合物，或分子內具有羧基之化合物且其羧基中之氫原子受酸不穩定基以全體平均之50至100莫耳%之比例取代的化合物。

又，苯酚性羥基中氫原子受酸不穩定基取代之取代率，平均而言係對苯酚性羥基全體為0莫耳%以上，較佳為30莫耳%以上，其上限為100莫耳%，較佳為80莫耳%；羧基中氫原子受酸不穩定基取代之取代率，平均而言係對羧基全體為50莫耳%以上，較佳為70莫耳%以上，且其上限為100莫耳%。

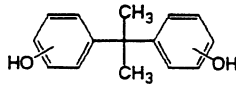
此時，上記具有2個以上苯酚性羥基之化合物或具有羧基之化合物，例如下式(D1)~(D14)所示化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

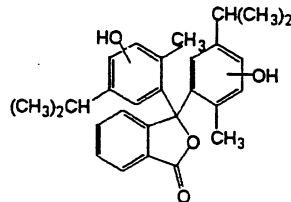
訂

線

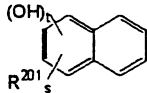
五、發明說明(41)



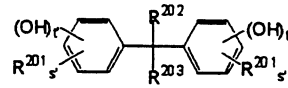
D1



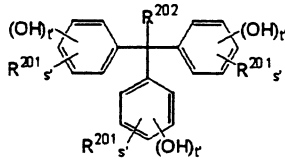
D2



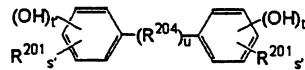
D3



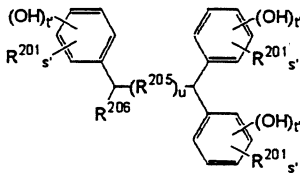
D4



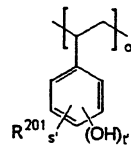
D5



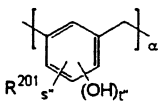
D6



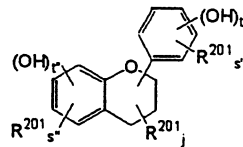
D7



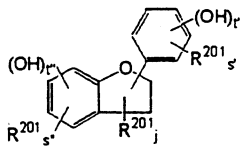
D8



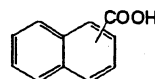
D9



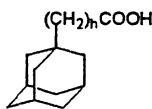
D10



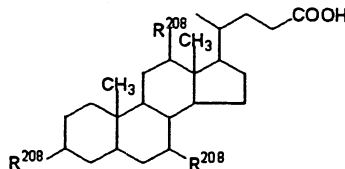
D11



D12



D13



D14

(式中， R^{201} 、 R^{202} 各自為氫原子、或碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀烷基或烯基； R^{203} 為氫原子、或碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀烷基或烯基、或 $-(R^{207})_hCOOH$ ； R^{204} 為 $-(CH_2)_i-$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(42)

($i = 2$ 至 10)、碳數 6 至 10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫原子； R^{205} 為碳數 1 至 10 之伸烷基、碳數 6 至 10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫原子； R^{206} 為氫原子、碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀烷基、烯基、或各自受烴基所取代之苯基或萘基； R^{207} 為碳數 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀伸烷基； R^{208} 為氫原子或烴基； j 為 0 至 5 之整數； u 、 h 為 0 或 1 ； s 、 t 、 s' 、 t' 、 s'' 、 t'' 為各自滿足 $s + t = 8$ 、 $s' + t' = 5$ 、 $s'' + t'' = 4$ ，且為各苯酚骨架中至少具有一個烴基之數； α 為式 (D8)、(D9) 之化合物之分子量為 100 至 $1,000$ 之數。)

上記式中， R^{201} 、 R^{202} 例如氫原子、甲基、乙基、丁基、丙基、乙烯基、環己基； R^{203} 則例如與 R^{201} 、 R^{202} 為相同之化合物，或 $-COOH$ 、 $-CH_2COOH$ ； R^{204} 例如伸乙基、伸苯基、羰基、磺醯基、氧原子、硫原子等； R^{205} 例如伸甲基、或與 R^{204} 為相同之化合物； R^{206} 例如氫原子、甲基、乙基、丁基、丙基、乙烯基、環己基、各自受烴基取代之苯基、萘基等。

其中，溶解控制劑之酸不穩定基例如下記式 (L1) 至 (L4) 所示之取代基、碳數 4 至 20 之三級烷基、各烷基之碳數為 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之羰

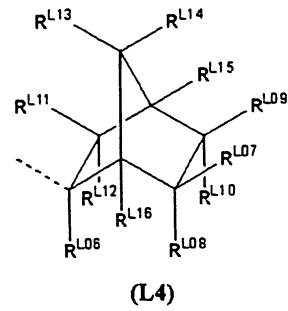
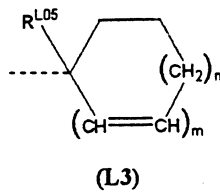
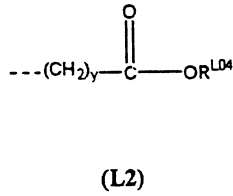
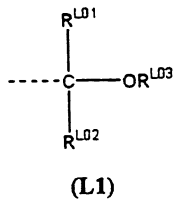
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (43)

烷基等。



(式中， R^{L01} 、 R^{L02} 為氫原子或碳數 1 至 18 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； R^{L03} 為碳數 1 至 18 之可含有氧原子等雜原子之 1 價烴基； R^{L01} 與 R^{L02} 、 R^{L01} 與 R^{L03} 、 R^{L02} 與 R^{L03} 可形成環，形成環時， R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} 各自為碳數 1 至 18 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基； R^{L04} 為碳數 4 至 20 之三級烷基、各烷基為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之羰烷基或上記式 (L1) 所示取代基； R^{L05} 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或碳數 6 至 20 之可被取代之芳基； R^{L06} 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或碳數 6 至 20 之可被取代之芳基； R^{L07} 至 R^{L16} 為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之可含有雜原子之 1 價烴基； R^{L07} 至 R^{L16} 可相互形成環，此時，可為碳數 1 至 15 之可含有雜原子之 2 價烴基；又， R^{L07} 至 R^{L16} 於相鄰接之碳進行鍵結時，可無須夾有其他原子而鍵結，或形成雙鍵； y 為 0 至 6 之整數； m 為 0 或 1， n 為 0、1、2 或 3，且為滿足 $2m + n = 2$ 或 3 之數)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(44)

上述溶解控制劑之添加量，以對基礎樹脂100份為0至50份，較佳為5至50份，更佳為10至30份，其可單獨或將2種以上混合使用。添加量未達5份時解像性會有未能提昇之情形，超過50份時，會使圖型之膜產生衰減，而有使解像度降低之情形。

又，上記溶解控制劑中，對具有苯酚性羥基或羧基之化合物，可以使用有機化學試劑以導入酸不穩定基之方式合成。

此外，本發明之光阻材料可再添加鹼性化合物。

鹼性化合物以可抑制因酸產生劑產生之酸在光阻膜內之擴散速度之化合物為佳。添加鹼性化合物可抑制光阻膜中酸之擴散速度而使解像度提高，進而抑制曝光後之感度變化，降低基板或環境之依存性，而提昇曝光寬容度或圖型之外形等。

此鹼性化合物例如可為第1級、第2級、第3級脂肪族胺類，混合胺類、芳香族胺類、雜環胺類，具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物等。

具體而言，第1級脂肪胺例如尿素、甲基胺、乙基胺、*n*-丙基胺、異丙基胺、*n*-丁基胺、異丁基胺、*sec*-丁基胺、*tert*-丁基胺、戊基胺、*tert*-戊基胺、環戊基胺、己基胺、環己基胺、庚基胺、辛基胺、壬基胺、癸基胺、月桂基胺、十六烷基胺、伸甲基二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(45)

胺、伸乙基二胺、四伸乙基戊胺等；第2級脂肪胺族類例如，二甲基胺、二乙基胺、二-n-丙基胺、二異丙基胺、二-n-丁基胺、二異丁基胺、二-sec-丁基胺、二戊基胺、二環戊基胺、二己基胺、二環己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、二月桂基胺、二鯨蠟基胺、N，N-二甲基伸甲基二胺、N，N-二甲基伸乙基二胺、N，N-二甲基四伸乙基戊胺等；第3級脂肪族胺類例如，三甲基胺、三乙基胺、三-n-丙基胺、三異丙基胺、三-n-丁基胺、三異丁基胺、二-sec-丁基胺、三戊基胺、三環戊基胺、三己基胺、三環己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三壬基胺、三癸基胺、三月桂基胺、三鯨蠟基胺、N，N，N'，N'-四甲基伸甲基二胺、N，N，N'，N'-四甲基伸乙基二胺、N，N，N'，N'-四甲基四伸乙基戊胺等。

又，混合胺類例如，二甲基乙基胺、甲基乙基丙基胺、戊基胺、苯乙基胺、苄基二甲基胺等。芳香族胺類及雜環胺類之具體例如，苯胺衍生物（例如苯胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N，N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、二硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2，4-二硝基苯胺、2，6-二硝基苯胺、3，5-二硝基苯胺、N，N-二甲基苯胺等）、二苯基（p-甲苯基）胺、甲基二苯基胺、三苯基胺、亞苯基二胺、萘基胺、二氨基萘、吡咯衍生物（例如吡咯、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(46)

2 H - 吡咯、1 - 甲基吡咯、2, 4 - 二甲基吡咯、2, 5 - 二甲基吡咯、N - 甲基吡咯等)、噁唑衍生物(例如噁唑、異噁唑等)、噻唑衍生物(例如噻唑、異噻唑等)、咪唑衍生物(例如咪唑、4 - 甲基咪唑、4 - 甲基 - 2 - 苯基咪唑等)、吡唑衍生物、呋喃衍生物、吡咯啉衍生物(例如吡咯啉、2 - 甲基 - 1 - 吡咯啉等)、吡咯烷衍生物(例如吡咯烷、N - 甲基吡咯烷、吡咯烷酮、N - 甲基吡咯烷酮等)、咪唑啉衍生物、咪唑並吡啶衍生物、吡啶衍生物(例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4 - (1 - 丁基苄基)吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3 - 甲基 - 2 - 苯基吡啶、4 - t - 丁基吡啶、二苯基吡啶、戊基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、二甲氧基吡啶、1 - 甲基 - 2 - 吡咯酮、4 - 吡咯烷酮吡啶、1 - 甲基 - 4 - 苯基吡啶、2 - (1 - 乙基丙基)吡啶、氨基吡啶、二甲基氨基吡啶等)、噁嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡嗪衍生物、吡啶啉衍生物、吡啶烷衍生物、哌啶衍生物、哌嗪衍生物、嗎啉衍生物、吡啶啉衍生物、異吡啶啉衍生物、1 H - 吡啶啉衍生物、吡啶啉衍生物、喹啉衍生物(例如喹啉、3 - 喹啉羧腈等)、異喹啉衍生物、噌啉衍生物、喹啶衍生物、喹啶衍生物、酞嗪衍生物、嘧啶衍生物、嘧啶衍生物、嘧啶衍生物、菲繞啉衍生物、吡啶衍生物、吩嗪衍生物、1, 10 - 菲繞啉衍生物、腺嘧啶衍生物、腺苷衍生物、鳥嘧啶衍生物、鳥苷衍生物、尿嘧啶衍生物、尿嘧啶衍生物等等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(47)

又，具有羧基之含氮化合物，例如氨基苯甲酸、吡啶羧酸、氨基酸衍生物（例如尼古丁酸、丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、枸橼酸、甘氨酸、組氨酸、異賴氨酸、甘氨酸、白氨酸、白氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、蘇氨酸、賴氨酸、3-氨基吡啶-2-羧酸、甲氧基丙氨基）等例；具有磺酸基之含氮化合物例如3-吡啶磺酸、p-甲苯磺酸吡啶鎂等；具有羥基之含氮化合物，具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物等例如，2-羥基吡啶、氨基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吡啶甲醇氮化物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三丙醇胺、2,2'-亞氨基二乙醇、2-氨基乙醇、3-氨基-1-丙醇、4-氨基-1-丁醇、4-(2-羥乙基)嗎啉、2-(2-羥乙基)吡啶、1-(2-羥乙基)哌嗪、1-[2-(2-羥乙氧基)乙基]哌嗪、哌嗪乙醇、1-(2-羥乙基)吡咯烷、1-(2-羥乙基)-2-吡咯烷酮、3-吡咯烷酮基-1,2-丙二醇、3-吡咯烷酮基-1,2-丙二醇、8-羥久洛尼啶、3-吡啶醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡啶乙醇、1-氮雜環丙烷乙醇、N-(2-羥乙基)脒亞胺、N-(2-羥乙基)異尼古丁脒亞胺等等。脒亞胺衍生物例如，甲脒亞胺、N-甲基脒亞胺、N,N-二甲基脒亞胺、乙脒亞胺、N-甲基乙脒亞胺、N,N-二甲基乙脒亞胺、三甲基乙脒亞胺、戊脒亞胺等。脒亞胺衍生物則例如酞脒亞胺、琥珀脒亞胺、馬來脒亞胺等。

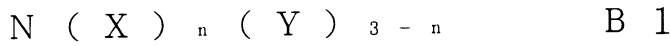
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

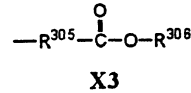
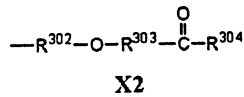
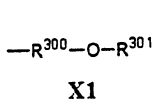
線

五、發明說明(48)

又，可再添加 1 種或 2 種以上選自下式 (B 1) 所示之鹼性化合物。



(式中， $n = 1, 2$ 或 3 ； Y 為各自獨立之氫原子或直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳數 1 至 20 之烷基，且可含有羥基或醚基； X 為各自獨立之下記式 (X 1) 至 (X 3) 所示之基，其中 2 個或 3 個 X 可鍵結形成環。)



(式中， R^{300} 、 R^{302} 、 R^{305} 為碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基； R^{301} 、 R^{304} 為氫原子、或碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，其可含有 1 個或多數個羥基、醚基、酯基或內酯環皆可； R^{303} 為單鍵或碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀伸烷基)。

上述 (B 1) 所示化合物之具體內容，例如，三 (2-甲氧甲氧基乙基) 胺、三 { 2 - (2 - 甲氧乙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - (2 - 甲氧乙氧基甲氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - (1 - 甲氧乙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - (1 - 乙氧乙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - (1 - 乙氧丙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - { 2 - (2 - 羥乙氧基) 乙氧基 } 乙基 } 胺、4, 7, 13, 16, 21, 24-六氧-1, 10-二氮雜二環 [8, 8, 8] 二十六烷，4, 7, 13, 18-四氧-1, 10-二氮雜二環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(49)

{ 8 , 5 , 5 } 二十烷 , 1 , 4 , 1 0 , 1 3 - 四 氧 - 7 ,
 , 1 6 - 二 氮 雜 二 環 十 八 烷 , 1 - 氮 雜 - 1 2 - 冠 - 4 ,
 1 - 氮 雜 - 1 5 - 冠 - 5 , 1 - 氮 雜 - 1 8 - 冠 - 6 , 三
 (2 - 甲 醯 氧 乙 基) 胺 , 三 (2 - 乙 醯 氧 乙 基) 胺 , 三 (2 - 丙 醯 氧 乙 基) 胺 , 三 (2 - 丁 醯 氧 乙 基) 胺 , 三 (2 - 異 丁 醯 氧 乙 基) 胺 , 三 (2 - 戊 醯 氧 乙 基) 胺 , 三 (2 - 己 醯 氧 乙 基) 胺 , N , N - 雙 (2 - 乙 醯 氧 乙 基) 2 - (乙 醯 氧 乙 醯 氧 基) 乙 基 胺 , 胺 , 三 (2 - 甲 氧 羰 氧 乙 基) 胺 , 三 (2 - t e r t - 丁 氧 羰 氧 乙 基) 胺 , 三 { 2 - (2 - 羰 丙 氧 基) 乙 基 } 胺 , 三 { 2 - (甲 氧 羰 甲 基) 氧 乙 基 } 胺 , 三 { 2 - (t e r t - 丁 氧 羰 甲 基 氧 基) 乙 基 } 胺 , 三 { 2 - (環 己 基 氧 基 羰 甲 基 氧 基) 乙 基 } 胺 , 三 (2 - 甲 氧 羰 基 乙 基) 胺 , 三 (2 - 乙 氧 羰 基 乙 基) 胺 , N , N - 雙 (2 - 羥 乙 基) 2 - (甲 氧 羰 基) 乙 基 胺 , N , N - 雙 (2 - 乙 醯 氧 基 乙 基) 2 - (甲 氧 羰 基) 乙 基 胺 , N , N - 雙 (2 - 羥 乙 基) 2 - (乙 氧 羰 基) 乙 基 胺 , N , N - 雙 (2 - 乙 醯 氧 乙 基) 2 - (乙 氧 羰 基) 乙 基 胺 , N , N - 雙 (2 - 羥 乙 基) 2 - (甲 氧 乙 氧 羰 基) 乙 基 胺 , N , N - 雙 (2 - 羥 乙 基) 2 - (羥 基 乙 氧 羰 基) 乙 基 胺 , N , N - 雙 (2 - 乙 醯 氧 乙 基) 2 - (乙 醯 氧 乙 氧 羰 基) 乙 基 胺 , N , N - 雙 (2 - 羥 乙 基) 2 - { (甲 氧 羰 基) 甲 氧 羰 基 } 乙 基 胺 , N , N - 雙 (2 - 乙 醯 氧 乙 基) 2 - { (甲 氧 羰 基) 甲 氧 羰 基 } 乙 基 胺 , N , N - 雙 (2 - 羥 乙 基) 2 - (羰 丙 氧 羰 基) 乙 基 胺 , N , N - 雙 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(50)

2-乙醯氧乙基) 2-(羰丙氧羰基) 乙基胺, N, N-雙(2-羥乙基) 2-(四氫氧茂甲氧羰基) 乙基胺, N, N-雙(2-羥乙基) 2-[2-(羰基四氫呋喃-3-基) 氧羰基] 乙基胺, N, N-雙(2-乙醯氧乙基) 2-[(2-羰基四氫呋喃-3-基) 氧羰基] 乙基胺, N, N-雙(2-羥乙基) 2-(4-羥基丁氧羰基) 乙基胺, N, N-雙(2-甲醯氧乙基) 2-(4-甲醯氧丁氧羰基) 乙基胺, N, N-雙(2-甲醯氧乙基) 2-(甲醯氧乙氧羰基) 乙基胺, N, N-雙(2-甲氧乙基) 2-(甲氧羰基) 乙基胺, N-(2-羥乙基) 雙[2-(甲氧羰基) 乙基] 胺, N-(2-乙醯氧乙基) 雙[2-(甲氧羰基) 乙基] 胺, N-(2-羥乙基) 雙[2-(乙氧羰基) 乙基] 胺, N-(2-乙醯氧乙基) 雙[2-(乙氧羰基) 乙基] 胺, N-(3-羥基-1-丙基) 雙[2-(甲氧羰基) 乙基] 胺, N-(3-乙醯氧基-1-丙基) 雙[2-(甲氧羰基) 乙基] 胺, N-(甲氧乙基) 雙[2-(甲氧羰基) 乙基] 胺, N-丁基雙[2-(2-甲氧乙氧羰基) 乙基] 胺, N-甲基雙(2-乙醯氧乙基) 胺, N-乙基雙(2-乙醯氧乙基) 胺, N-甲基雙(2-三甲基乙醯氧乙基) 胺, N-乙基雙[2-(tert-丁氧羰基) 乙基] 胺, 三(甲氧羰甲基) 胺, 三(乙氧羰甲基) 胺, N-丁基雙(甲氧羰甲基) 胺, N-己基雙(甲氧羰甲基) 胺, β -(二乙基胺)- δ -戊內醯胺等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(51)

上記鹼性化合物之添加量以對酸產生劑 1 份為 0.001 至 10 份，較佳為 0.01 至 1 份。添加量未達 0.001 份時添加劑之效果未能充分發揮，超過 10 份時解像度或感度會降低。

又，本發明之光阻材料，可再添加分子內具有 $\equiv C - COOH$ 基之化合物。

分子內具有 $\equiv C - COOH$ 基之化合物，例如可使用 1 種或 2 種以上選自下記 I 群及 II 群中之化合物，但並不限定於此些物質。添加本成份後，可提高光阻之 PED 安定性，並可改善氮化膜基板上之邊緣粗糙等問題。

〔 I 群 〕

下記式 (A1) 至 (A10) 所示化合物中苯酚性羥基中氫原子之一部份或全部受 $-R^{401} - COOH$ (R^{401} 為碳數 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀伸烷基) 所取代，且分子中苯酚性羥基 (C) 與 $\equiv C - COOH$ 所示之基 (D) 之莫耳比為 $C / (C + D) = 0.1$ 至 1.0 之化合物。

〔 II 群 〕

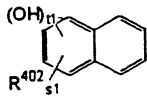
下記式 (A11) 至 (A15) 所示之化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

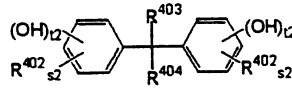
訂

線

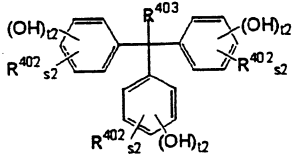
五、發明說明 (52)



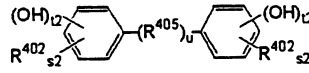
A1



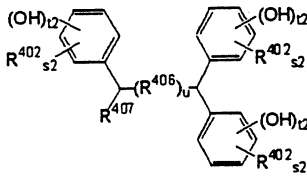
A2



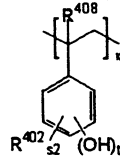
A3



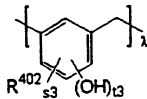
A4



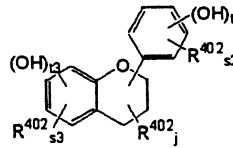
A5



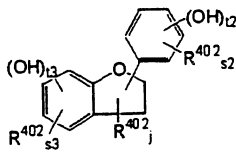
A6



A7



A8



A9



A10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

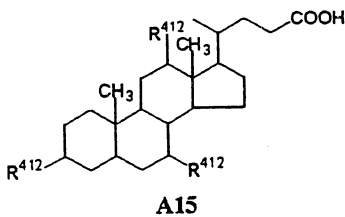
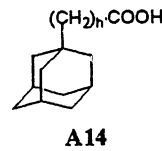
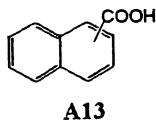
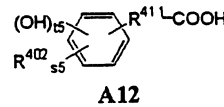
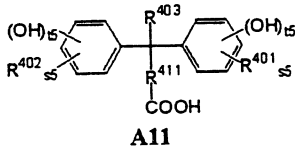
訂

線

(其中， R^{408} 為氫原子或甲基； R^{402} 、 R^{403} 各自為氫原子或碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀烷基或烯基； R^{404} 為氫原子或碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀烷基或烯基，或 $-(R^{409})_n-COOR'$ 基 (R' 為氫原子或 $-R^{409}-COOH$)； R^{405} 為 $-(CH_2)_i-$ ($i = 2$ 至 10)，碳數 6 至 10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫原子； R^{406} 為碳數 1 至 10 之伸烷基、碳數 6 至 10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫原子； R^{407} 為氫原子或碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀烷基、烯基、各自受羥基取代之苯基或萘基； R^{409} 為碳數 1 至

五、發明說明 (53)

10 之直鏈狀或支鏈狀伸烷基； R^{410} 為氫原子或碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀烷基或烯基或 $-R^{411}-COOH$ 基； R^{411} 為碳數 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀伸烷基； j 為 0 至 5 之整； u 、 h 為 0 或 1； s_1 、 t_1 、 s_2 、 t_2 、 s_3 、 t_3 、 s_4 、 t_4 為各自滿足 $s_1 + t_1 = 8$ 、 $s_2 + t_2 = 5$ 、 $s_3 + t_3 = 4$ 、 $s_4 + t_4 = 6$ ，且為各苯基骨架中至少具有 1 個羥基之數。 κ 為式 (A6) 化合物中重量平均分子量為 1,000 至 5,000 之數； λ 為式 (A7) 化合物中重量平均分子量為 1,000 至 10,000 之數。



(R^{402} 、 R^{403} 、 R^{411} 具有與前記內容相同之意義； R^{412} 為氫原子或羥基； s_5 、 t_5 為 $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ ，且為滿足 $s_5 + t_5 = 5$ 之數， h 為 0 或 1。

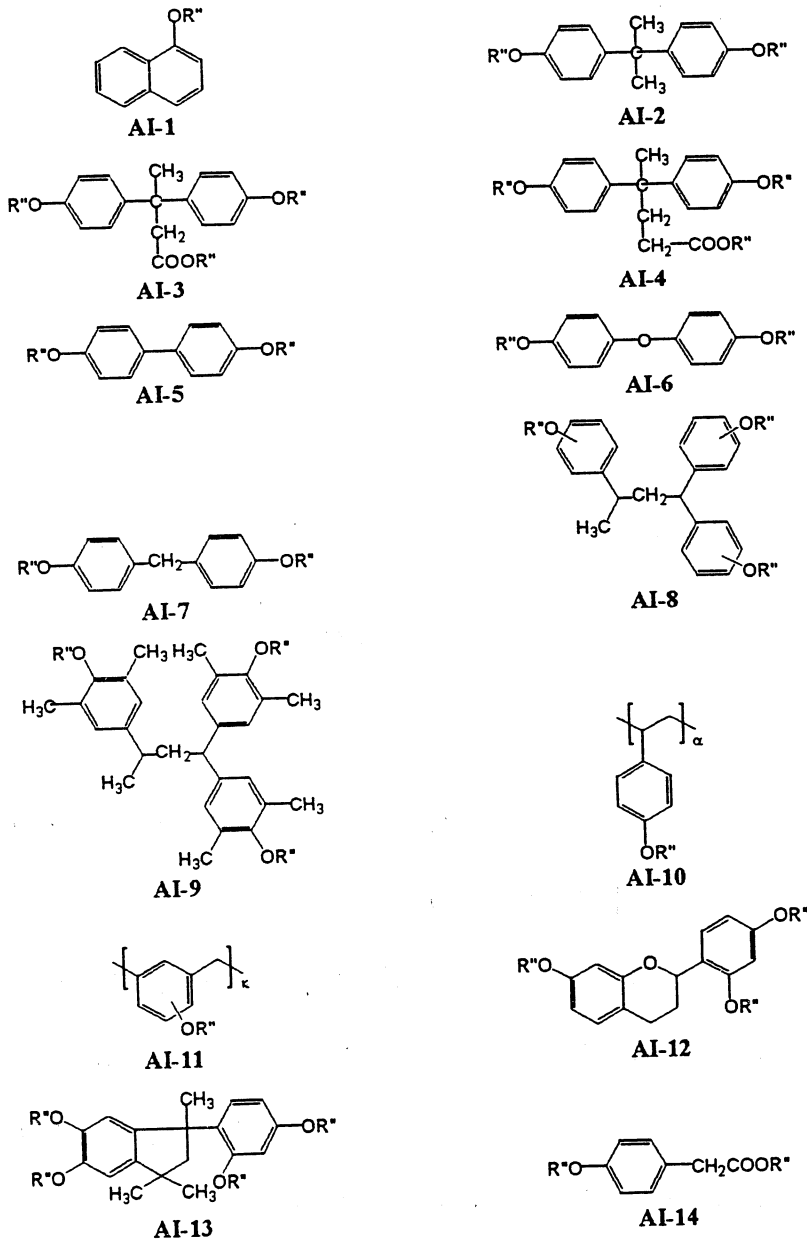
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (54)

本成份之具體例如下記式 A I - 1 至 1 4 及 A I I - 1 至 1 0 所示化合物，但並不限定於此些化合物。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

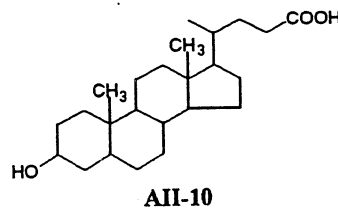
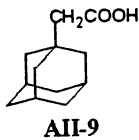
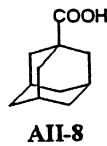
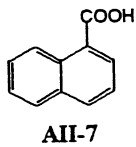
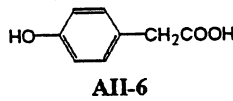
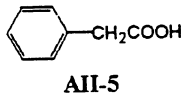
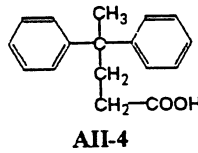
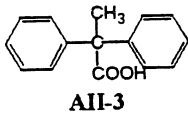
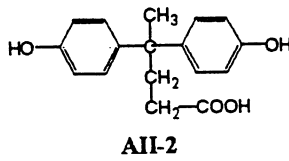
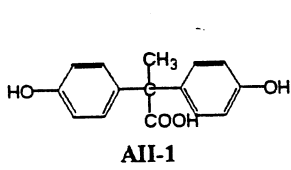
訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(R " 為氫原子或 C H 2 C O O H 基，各化合物中 R " 之 1 0 至 1 0 0 莫耳 % 為 C H 2 C O O H 基， α 、 κ 具有與前述內容相同之意義。)

五、發明說明 (55)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

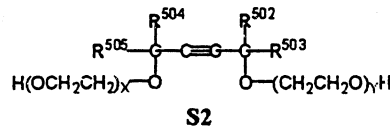
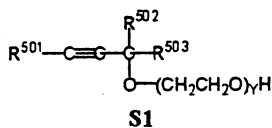
訂

其中，上記分子內具有 $\equiv C - C O O H$ 基之化合物，可單獨使用 1 種或將 2 種以上組合使用。

上述分子內具有 $\equiv C - C O O H$ 基之化合物的添加量，一般對基礎樹脂 100 份為 0 至 5 份，較佳為 0.1 至 5 份，更佳為 0.1 至 3 份，最佳為 0.1 至 2 份，超過 5 份時會使光阻材料之解像性降低。

又，本發明之光阻材料，可再添加作為添加劑成份之炔醇衍生物，添加此衍生物可提高保存之安定性。

炔醇衍生物以使用下式 (S1)、(S2) 所示化合物為佳。



五、發明說明(56)

(式中， R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} 各自為氫原子、或為碳數1至8之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； X 、 Y 為0或正數，且為滿足下記之數值， $0 \leq X \leq 30$ ， $0 \leq Y \leq 30$ ， $0 \leq X + Y \leq 40$)。

炔醇衍生物較佳者為過苯酚61，過苯酚82，過苯酚104，過苯酚104E，過苯酚104H，過苯酚104A，過苯酚TG，過苯酚PC，過苯酚440，過苯酚465，過苯酚485（氣體製造及化學公司製）、過苯酚E1004（日信化學工業（株）製）等。

上記炔醇衍生物之添加量，以對光阻材料100重量%中為0.01至2重量%，更佳為0.02至1重量%。低於0.01重量%時，則未能得到充份的塗布性及保存安定性之效果，超過2重量%時則會使光阻材料之解像性降低。

本發明之光阻材料，可在為提高塗佈性之目的上添加上記成份以外之任意慣用成份作為界面活性劑。又，此任意成份之添加量為在不妨礙本發明效果之範圍內之一般添加量。

其中，界面活性劑以非離子性者為佳，例如全氟烷基聚氧乙炔醇、氟化烷酯、全氟烷基胺氧化物、全氟烷基EO附加物、含氟有機矽氧烷系化合物等。例如氟萊特「FC-430」、「FC-431」（皆為住友3M公司製）、沙氟隆「S-141」、「S-145」（皆為旭硝子公司製）、優尼但「DS-401」、「DS-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(57)

403」、「DS-451」(皆為大金工業公司製)、美格氟「F-8151」(大日本油墨公司製)、「X-70-092」、「X-70-093」(皆為信越化學工業公司製)等等。其中較佳者為氟萊特「FC-430」(住友3M公司製)、「X-70-093」(信越化學工業公司製)等等。

使用本發明之光阻材料以圖型之形成方法，可採用公知之蝕刻印刷技術等，例如於晶圓等基板上以旋轉塗佈方式塗佈厚度0.3至2.0 μm 之膜，將其於熱壓板上以60至150 $^{\circ}\text{C}$ 、1至10分鐘、較佳為80至130 $^{\circ}\text{C}$ 、1至5分鐘之預熱。其次在上記光阻膜上覆蓋欲形成目的圖型之光罩後，以遠紫外線、等離子雷射線、X線等高能線或電子線在曝光量為1至200 mJ/cm^2 左右，較佳為10至100 mJ/cm^2 下照射後，在熱壓板上以60至150 $^{\circ}\text{C}$ 、1至5分鐘，較佳為80至130 $^{\circ}\text{C}$ 、1至3分鐘之後照射熱培(PEB)。其後使用0.1至5%，較佳為2至3%四甲基銨氫氧化物(THAM)等鹼性水溶液之顯影液，以0.1至3分鐘、較佳為0.5至2分鐘間，以浸漬(dip)法、微粒(puddle)法、噴撒法(spray)法等常用顯影方法於基板上形成目的之圖型。又，本發明之材料，最適合用於使用高能線中248至193 nm 之遠紫外線或等離子雷射線、X線及電子線所進行之微細圖型描繪。又，超出上記範圍之上限或下限以外時，可能會有無法得到目的圖型之情

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(58)

形產生。

【發明之效果】

使用本發明之高分子化合物作為基礎樹脂之光阻材料，可感應高能量線，且具有優良的感度、解像性、耐蝕刻性等，故極適合用於電子線或遠紫外線所進行之微細加工。特別是對ArF等離子雷射、KrF等離子雷射等曝光波長之吸收較少，故極適合形成微細且對基板為垂直之圖型。

【實施例】

以下將以合成例及實施例、比較例對本發明作更具體之說明，但本發明並不受下記實施例所限制。

〔合成例〕

本發明之高分子化合物，係依下記配方所合成者

〔合成例1〕 Monomer 1之合成

將74.4g之3-羥基丁酸2-乙基-2-二環〔2.2.1〕-庚酯(將乙酸2-乙基-2-二環〔2.2.1〕-庚酯與乙醛於六甲基二矽胺鋰化物之存在下反應後所生成者)溶解於350ml之二氯甲烷中，再加入39.0g之吡啶與觸媒量之4-(N,N-二甲基胺)吡啶，於冰冷中攪拌。對此反應混合物將66.8g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (59)

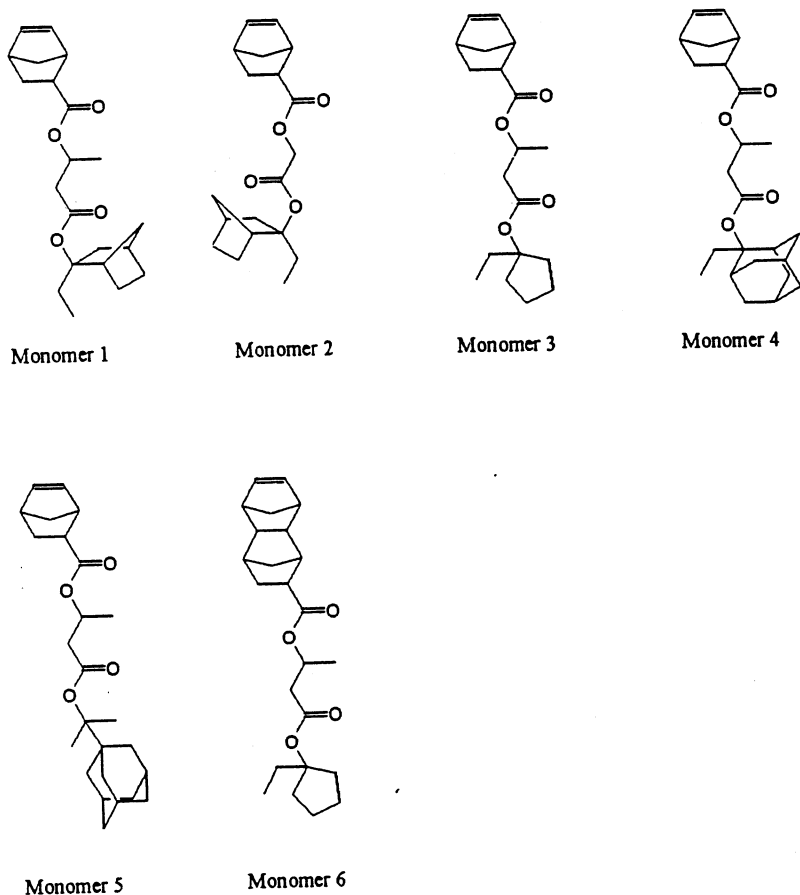
之 2 - 原菠烯 - 5 - 羧酸氯化物於 10 °C 下以 1 小時時間滴入其中。持續攪拌 3 小時後，進行一般之反應後處理，將所生成之油狀物質以矽膠柱狀色層分析法精製後得 96.7 g 之 2 - 原菠烯 - 5 - 羧酸 2 - (2 - 乙基 - 2 - 二環 [2 . 2 . 1] - 庚氧羰基) 丙酯 (Monomer 1)。產率為 84.9 %。

此化合物之 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz) 如圖 1 所示，FT-IR 則如圖 2 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

[合成例 1 - 2 ~ 6] Monomer 2~6 之合成

依上記相同方法，或公知之方法合成 Monomer 2~6。



五、發明說明(60)

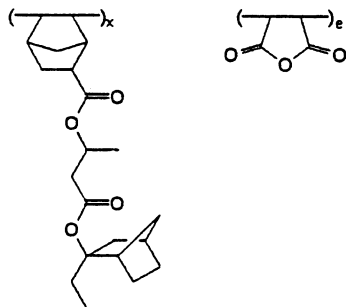
〔合成例 2-1〕 Polymer 1 之合成

將 86.5 g 之 Monomer 1 與 24.5 g 之馬來酸酐溶解於 1 公升之四氫呋喃中，再加入 1.8 g 之 2,2'-偶氮二異丁腈。於 60℃ 下攪拌 15 小時後，於減壓下進行濃縮。將所得殘留物溶解於四氫呋喃中，在滴入 10 公升 n-己烷中。將所生成之固型物濾取，再以 10 公升 n-己烷洗淨，於 40℃ 下進行 6 小時真空乾燥後，得 68.0 g 下記式 Polymer 1 所示之高分子化合物。產率為 61.3%。

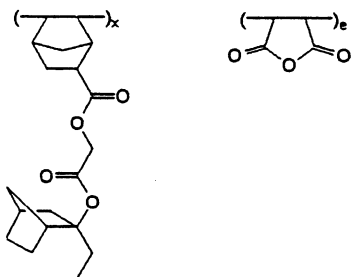
〔合成例 2-2 ~ 12〕 Polymer 2~12 之合成

依上記相同方法，或公知之方法合成 Polymer 2~12。

(Polymer 1)
(x=0.50, e=0.50, Mw=12,200)



(Polymer 2)
(x=0.50, e=0.50, Mw=10,500)

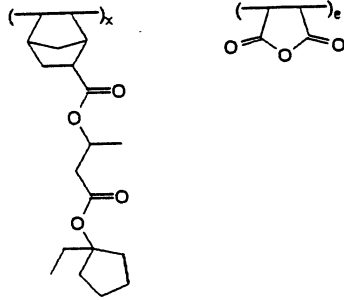


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

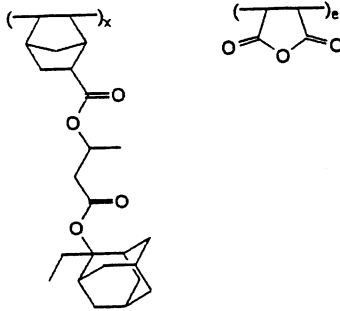
訂

五、發明說明 (61)

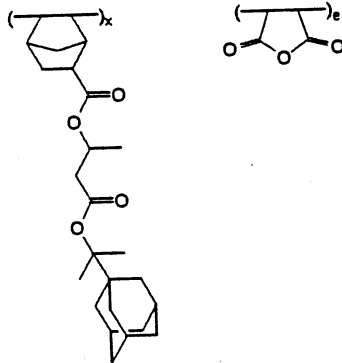
(Polymer 3)
(x=0.50, e=0.50, Mw=11,700)



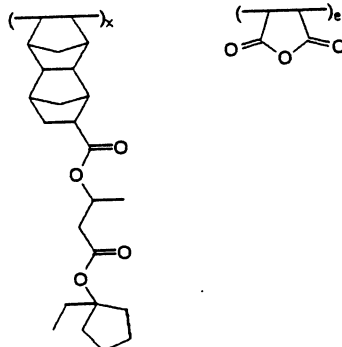
(Polymer 4)
(x=0.50, e=0.50, Mw=11,000)



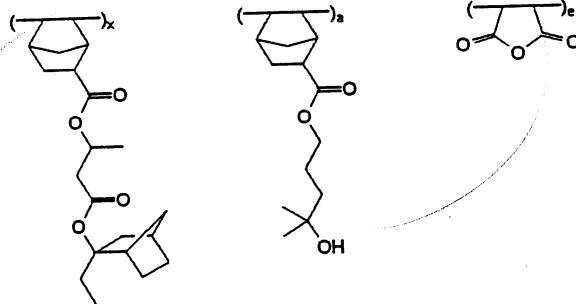
(Polymer 5)
(x=0.50, e=0.50, Mw=12,800)



(Polymer 6)
(x=0.50, e=0.50, Mw=13,500)



(Polymer 7)
(x=0.50, a=0.10, e=0.40,
Mw=13,000)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

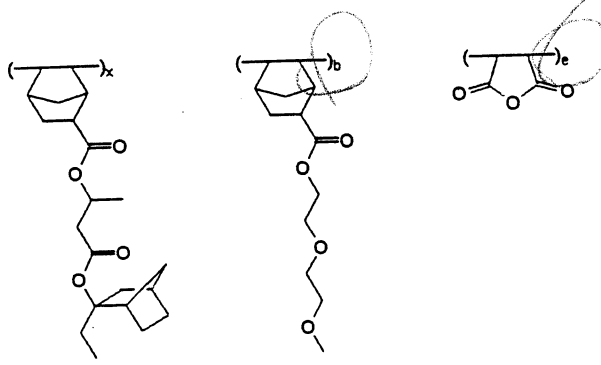
訂

總

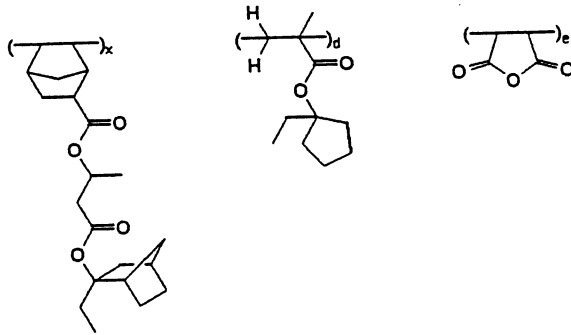
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (62)

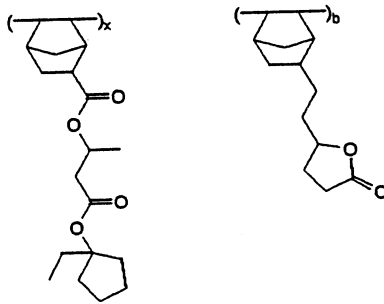
(Polymer 8)
($x=0.50, b=0.10, e=0.40,$
 $M_w=13,100$)



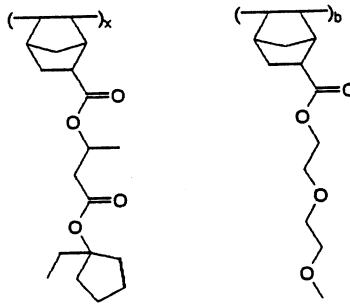
(Polymer 9)
($x=0.40, d=0.20, e=0.40,$
 $M_w=17,100$)



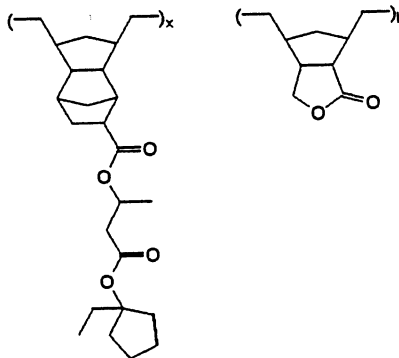
(Polymer 10)
($x=0.60, b=0.40, M_w=24,300$)



(Polymer 11)
($x=0.60, b=0.40, M_w=20,200$)



(Polymer 12)
($x=0.50, b=0.50, M_w=18,900$)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

結

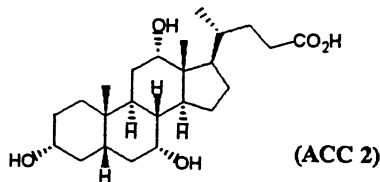
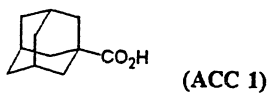
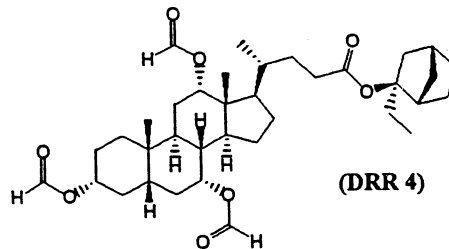
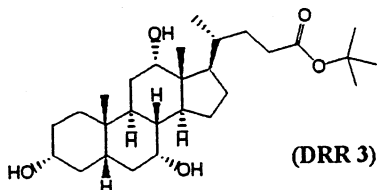
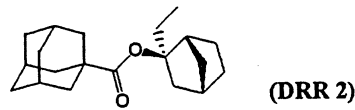
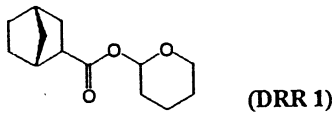
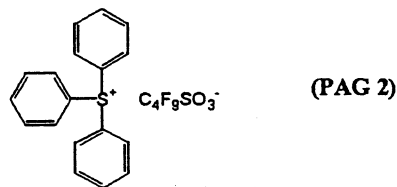
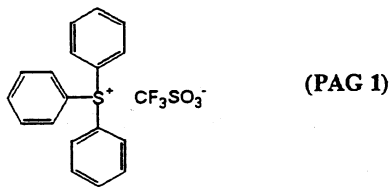
五、發明說明(63)

〔實施例 I 〕

對本發明之光阻材料，評估其使用 KrF 等離子雷射曝光之解像性。

〔實施例 I - 1 ~ 22〕光阻解像性之評估

使用上記所得之聚合物 (Polymer 1 ~ 12) 作為基礎樹脂，再將下記式所示酸產生劑 (PAG 1、2)、下記式所示之溶解控制劑 (DRR 1 ~ 4)、鹼性化合物、下記式所示之分子內具有 $\equiv C - COOH$ 基之化合物 (ACC 1、2) 與溶劑，依表 1 所示組成進行混合。隨後再其以鐵氟隆製過濾器 (孔徑： $0.2 \mu m$) 過濾，以製得光阻材料。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

總

五、發明說明 (64)

將所得光阻溶液以旋轉塗佈方式塗佈於矽晶圓上，並使厚度為 $0.5 \mu\text{m}$ 。再將此矽晶圓使用熱壓板進行 110°C 、90 秒之熱培。其後藉由 KrF 等離子雷射處理器（理光公司， $NA = 0.5$ ）進行曝光，再於 110°C 、90 秒下進行熱培（PEB）後，於 2.38% 之四甲基銨氫氧化物水溶液中進行顯影後而製得正型圖型。

光阻材料之評估係依以下方法進行。首先測定感度（ $E_{th}, \text{mJ} / \text{cm}^2$ ）。其次將 $0.30 \mu\text{m}$ 之線路與間隙以 1:1 解像之曝光量作為最佳曝光量（感度： $E_{op}, \text{mJ} / \text{cm}^2$ ），使用此曝光量所可分離之線路與間隙之最小線寬（ μm ）作為評估光阻材料之解像度。顯影後之光阻圖型形狀係使用掃描型電子顯微鏡進行觀察。

各光阻之組成及評估結果如表 1 所示。又，表 1、2 中，溶劑及鹼性化合物之說明則如下記內容。又，溶劑係使用含有 0.01 重量% 之 FC-430（住友 3M 公司製）者。

P G M E A：丙二醇甲基醚乙酸酯

T B A：三丁基胺

T E A：三乙醇胺

T M M E A：三甲氧基甲氧基乙基胺

T M E M E A：三甲氧基乙氧基甲氧基乙基胺

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (65)

【表 1】

實施例	樹脂 (重量份)	酸產生劑 (重量份)	溶解控制劑 (重量份)	鹼性化合物 (重量份)	溶劑 (重量份)	最適當 露出量	解像度	形狀
1-1	Polymer 1 (80)	PAG 1(1)		TBA (0.078)	PGMEA (480)	20.0	0.22	矩形
1-2	Polymer 2 (80)	PAG 1(1)		TBA (0.078)	PGMEA (480)	22.0	0.22	矩形
1-3	Polymer 3 (80)	PAG 1(1)		TBA (0.078)	PGMEA (480)	22.5	0.22	矩形
1-4	Polymer 4 (80)	PAG 1(1)		TBA (0.078)	PGMEA (480)	24.0	0.22	矩形
1-5	Polymer 5 (80)	PAG 1(1)		TBA (0.078)	PGMEA (480)	23.0	0.22	矩形
1-6	Polymer 6 (80)	PAG 1(1)		TBA (0.078)	PGMEA (480)	22.0	0.22	矩形
1-7	Polymer 7 (80)	PAG 1(1)		TBA (0.078)	PGMEA (480)	19.0	0.22	矩形
1-8	Polymer 8 (80)	PAG 1(1)		TBA (0.078)	PGMEA (480)	18.5	0.22	矩形
1-9	Polymer 9 (80)	PAG 1(1)		TBA (0.078)	PGMEA (480)	20.5	0.22	矩形
1-10	Polymer 10 (80)	PAG 1(1)		TBA (0.078)	PGMEA (560)	18.0	0.22	矩形
1-11	Polymer 11 (80)	PAG 1(1)		TBA (0.078)	PGMEA (560)	17.0	0.22	矩形
1-12	Polymer 12 (80)	PAG 1(1)		TBA (0.078)	PGMEA (640)	19.0	0.22	矩形
1-13	Polymer 1 (80)	PAG 2(1)		TBA (0.078)	PGMEA (480)	20.5	0.22	矩形
1-14	Polymer 1 (80)	PAG 2(1)		TEA (0.063)	PGMEA (480)	21.0	0.20	矩形
1-15	Polymer 1 (80)	PAG 2(1)		TBA (0.118)	PGMEA (480)	21.0	0.20	矩形
1-16	Polymer 1 (80)	PAG 2(1)		TMEMEA (0.173)	PGMEA (480)	21.5	0.22	矩形
1-17	Polymer 1 (70)	PAG 2(1)	DRR1 (10)	TEA (0.063)	PGMEA (480)	17.5	0.20	矩形
1-18	Polymer 1 (70)	PAG 2(1)	DRR2 (10)	TEA (0.063)	PGMEA (480)	19.0	0.22	矩形
1-19	Polymer 1 (70)	PAG 2(1)	DRR3 (10)	TEA (0.063)	PGMEA (480)	21.5	0.22	矩形
1-20	Polymer 1 (70)	PAG 2(1)	DRR4 (10)	TEA (0.063)	PGMEA (480)	20.0	0.20	矩形
1-21	Polymer 1 (80)	PAG 2(1)	ACC1 (1)	TEA (0.063)	PGMEA (48)	20.5	0.22	矩形
1-22	Polymer 1 (80)	PAG 2(1)	ACC2 (4)	TEA (0.063)	PGMEA (48)	22.0	0.22	矩形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (66)

依表 1 所示結果得知，本發明之光阻材料於 Kr F 等離子雷射曝光下，較以往產品具有更高之感度與解像性。

[實施例 I I]

對本發明之光阻材料，評估其使用 Ar F 等離子雷射曝光之解像性。

[實施例 I I - 1、2] 光阻解像性之評估

與上記相同方法般，依表 2 組成內容製作光阻材料。

將所得光阻溶液以旋轉塗佈方式塗佈於矽晶圓上，並使厚度為 $0.5 \mu\text{m}$ 。再將此矽晶圓使用熱壓板進行 110°C 、90 秒之熱培。其後藉由 Ar F 等離子雷射處理器（理光公司， $NA = 0.55$ ）進行曝光，於 110°C 、90 秒下進行熱培（PEB）後，於 2.38% 之四甲基銨氫氧化物水溶液中進行顯影後而製得正型圖型。

光阻材料之評估係依以下方法進行。首先測定感度（ $E_{th}, \text{mJ} / \text{cm}^2$ ）。其次將 $0.25 \mu\text{m}$ 線路與間隙為 1 : 1 之解像度的曝光量作為最佳曝光量（感度： $E_{op}, \text{mJ} / \text{cm}^2$ ），使用此曝光量所可分離之空間與線路之最小線寬（ μm ）作為評估光阻材料之解像度。顯影後之光阻圖型形狀係使用掃描型電子顯微鏡進行觀察。

各光阻之組成及評估結果如表 2 所示。

五、發明說明 (67)

【表 2】

實施例	樹脂 (重量份)	酸產生劑 (重量份)	溶解控制劑 (重量份)	鹼性化合物 (重量份)	溶劑 (重量份)	最適當 露出量	解像度	形狀
11-1	Polymer 1 (80)	PAG 1(1)		TBA (0.078)	PGEM (480)	16.0	0.16	矩形
11-2	Polymer 2 (70)	PAG 2(1)	DRR4 (10)	TEA (0.063)	PGEM (480)	15.0	0.15	矩形

由表 2 之結果得知，本發明之光阻材料對於 A r F 等離子雷射之曝光，具有更高之感度與解像度。

【圖示簡單說明】

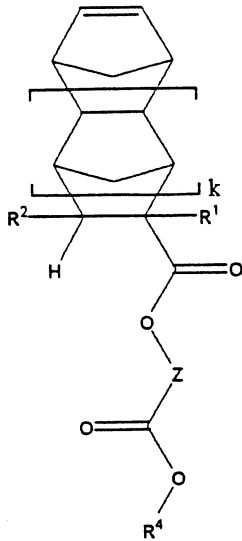
圖 1：合成例 1 - 1 所得 Monomer 1 之 $^1\text{H} - \text{NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz) 圖

圖 2：合成例 1 - 1 所得 Monomer 1 之 FT - IR 圖

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 新穎之酯化合物、高分子化合物、
光阻材料、及圖型之形成方法)
本發明係揭示一種下記式 (1) 所示之酯化合物。



(1)

(式中， R^1 為氫原子、甲基或 $CH_2CO_2R^3$ ； R^2 為氫原子、甲基或 CO_2R^3 ； R^3 為碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； R^4 為碳數 5 至 20 之支鏈狀或環狀三級烷基；Z 為碳數 1 至 10 之 2 價烴基；k 為 0 或 1

英文發明摘要 (發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：
)

使用本發明之高分子化合物作為基礎樹脂所得之光阻材料，可感應高能量線，且具有優良之感度、解像性、耐蝕刻性等，故極適用於電子線或遠紫外線之微細加工。特別是對A r F等離子雷射、K r F等離子雷射等曝光波長之吸收較少，所以極容易形成微細且對基板為垂直之圖型。

(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：
)

訂

線

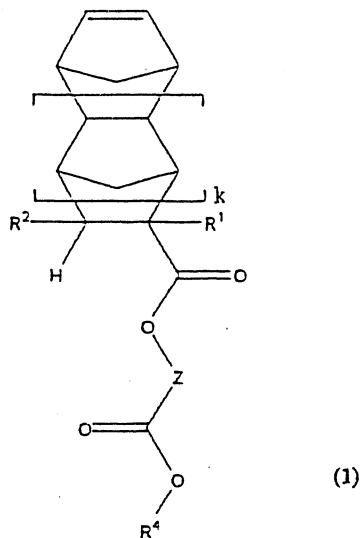
六、申請專利範圍

第90110030號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 93 年 10 月 12 日修正

1. 一種下記式 (1) 所示之酯化合物；



(式中， R^1 為氫原子； R^2 為氫原子； R^4 為碳數 5 至 20 之支鏈狀或環狀三級烷基； Z 為碳數 1 至 6 之 2 價烴基； k 為 0 或 1)。

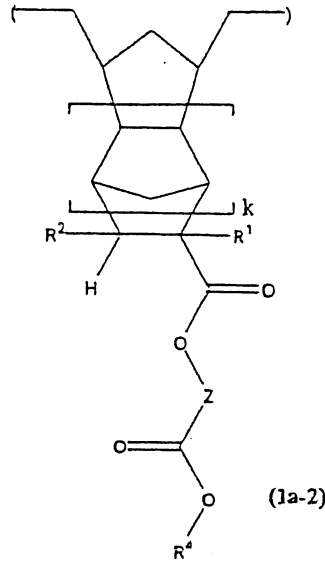
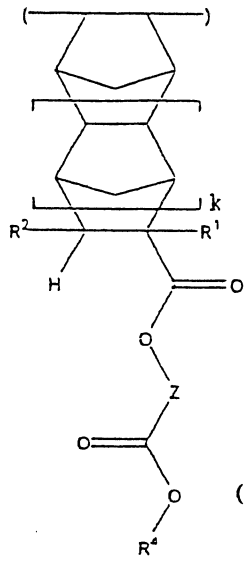
2. 一種重量平均分子量 5,000 至 50,000 之高分子化合物，其係含有以式 (1) 所示酯化合物為原料之下記式 (1a-1) 或 (1a-2) 所示重複單位者；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

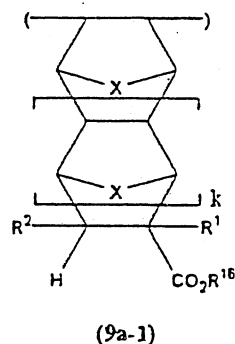
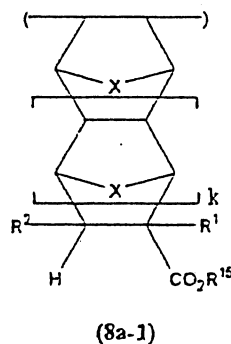
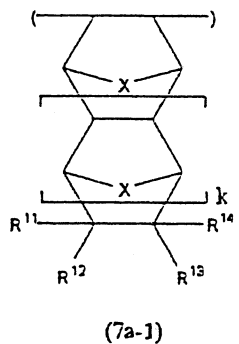
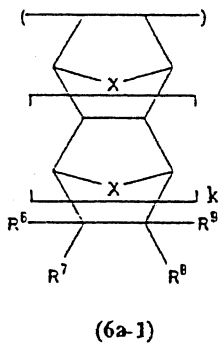
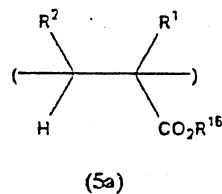
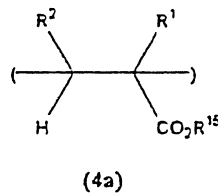
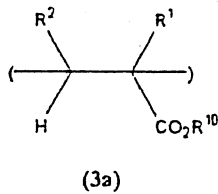
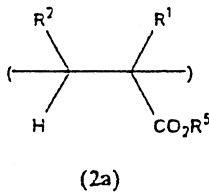
錄

六、申請專利範圍



(式中， R^1 、 R^2 、 R^4 、 Z 、 k 具有與上記相同之意義)。

3. 如申請專利範圍第 2 項之高分子化合物，其尚含有 1 種以上選自下記式 (2a) 至 (10a) 所示重複單位者；



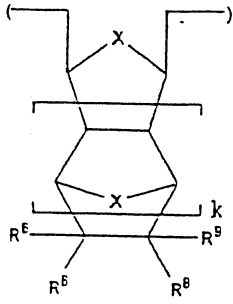
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

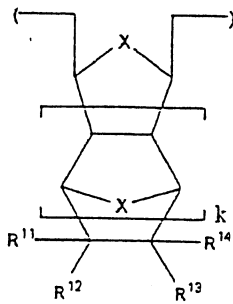
訂

裝

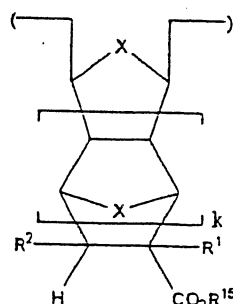
六、申請專利範圍



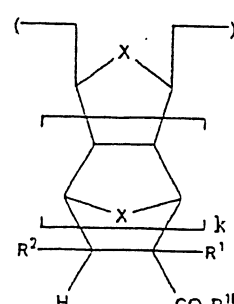
(6a-2)



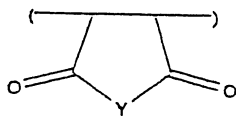
(7a-2)



(8a-2)



(9a-2)



(10a)

(式中， R^1 、 R^2 、 k 具有與上記相同之意義； R^5 為氫原子、或碳數 1 至 15 之羧基或含羥基之 1 價烴基； R^6 至 R^9 中至少 1 個為碳數 1 至 15 之羧基或含羥基之 1 價烴基，其他部分為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； R^6 至 R^9 可相互形成環，此時， R^6 至 R^9 中至少 1 個為碳數 1 至 15 之羧基或含羥基之 2 價烴基，其他部分為各自獨立之單鍵或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀伸烷基； R^{10} 為碳數 3 至 15 之含 $-CO_2-$ 部分構造之 1 價烴基； R^{11} 至 R^{14} 中至少 1 個為碳數 2 至 15 之含 $-CO_2-$ 部分構造之 1 價烴基，其他部分為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； R^{11} 至 R^{14} 可相互形成環，此時， R^{11} 至 R^{14} 中至少 1 個為碳數 1 至 15 之含 $-CO_2-$ 部分構造之 2 價烴基，其他部分為各自獨立之單鍵或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀伸烷基； R^{15} 為碳數 7 至 15 之多環式烴基或含有多環式烴基之烷基； R^{16} 為酸不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

穩定基；X 為 $-CH_2-$ 或氧原子；Y 為 $-O-$ 或 $-(NR^{17})-$ ， R^{17} 為氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀支鏈狀或環狀烷基）。

4. 一種光阻材料，其係含有申請專利範圍第 2 或 3 項之高分子化合物及對基礎樹脂 100 重量份為 0.1~15 重量份之酸產生劑者。

5. 一種圖型之形成方法，其特徵係包含將申請專利範圍第 4 項之光阻材料塗佈於基板上之步驟與，於 60~150℃、1~10 分鐘加熱處理後由光罩使用高能量線或電子線以曝光量 1~200 mJ/cm² 進行曝光之步驟與，於 60~150℃、1~5 分鐘加熱處理後，使用 0.1~5% 鹼水溶液之顯影液進行 0.1~3 分鐘顯影之步驟。

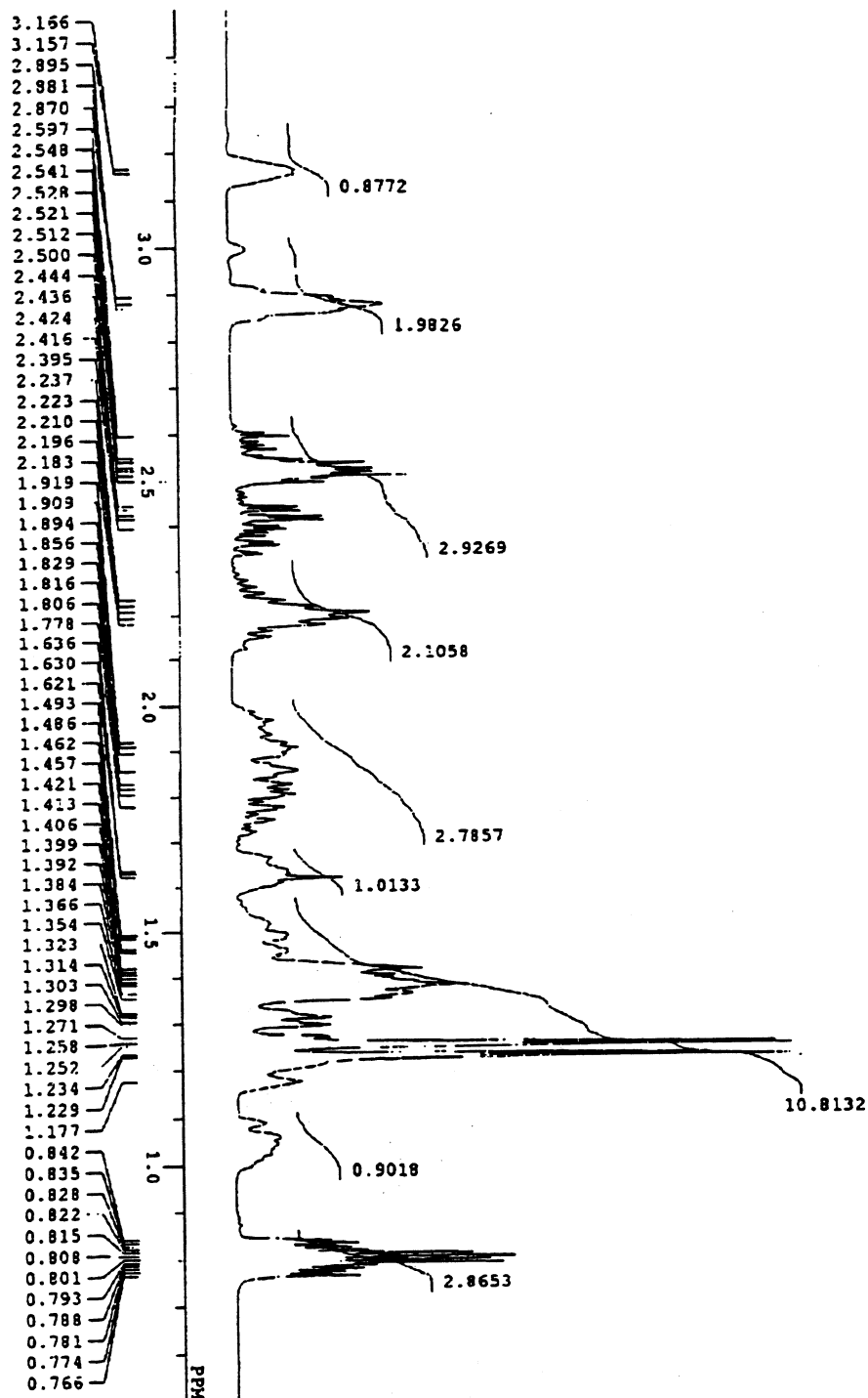
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

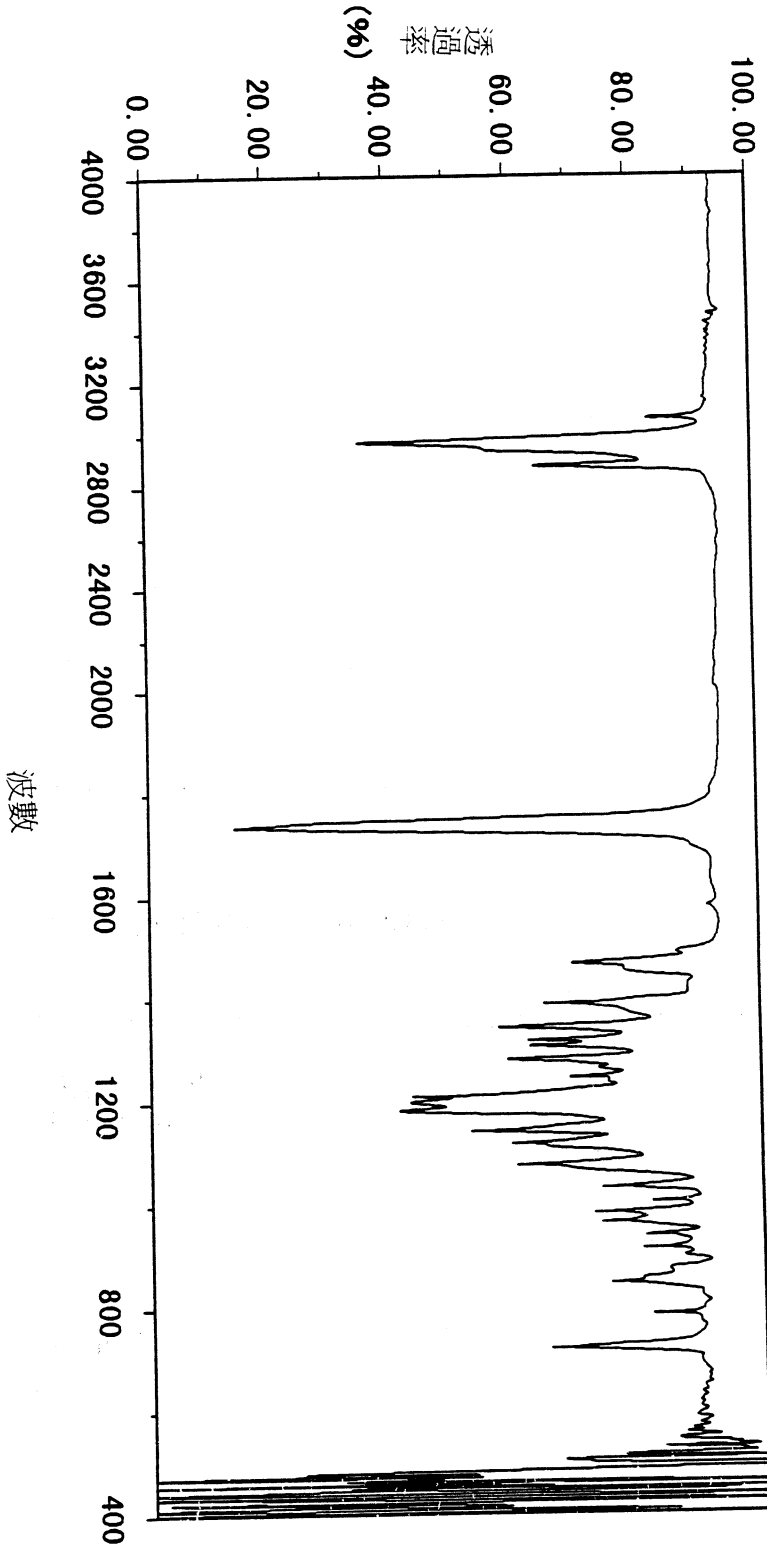
裝

訂

線

第 1 圖





第2圖