

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 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

2000-127513

☒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)

發明所屬技術領域

本發明係有關適用為，適用微細加工技術之化學增強型光阻材料的基本聚合物之高分子化合物、化學增強型光阻材料及使用其之圖型形成方法。

目前技術

隨著 L S I 之高集成化及高速度化而急速推展圖型規格之微細化。急速推展微細化之背景如，投影透鏡之高 N A 化、提升光阻性能、短波長化。特別是 i 線 (3 6 5 n m) 至 K r F (2 4 8 n m) 之短波長產生重大改革而能量產 0 . 1 8 公絲規格之零件。對光阻高解像度化及高靈敏度而言，因以酸為觸媒之化學增強正型光阻材料 (特公平 2 - 2 7 6 6 0 號公報、特開昭 6 3 - 2 7 8 2 9 號公報等所記載) 具有優良特性，故可成為特別是遠紫外線石版印刷之主流光阻材料。

K r F 激元激光用光阻材料一般始用於 0 . 3 公絲加工，歷經 0 . 2 5 公絲規格後現適用於 0 . 1 8 公絲規格之量產化，目前已開始檢討 0 . 1 5 公絲規格，且微細化腳步已漸加速。隨著 K r F 至 A r F (1 9 3 n m) 之波長短波長化，而期待設計規格之微細化能達 0 . 1 3 μ m 以下，但，目前所使用之酚醛清漆樹脂或聚乙烯基苯酚系樹脂於 1 9 3 n m 附近具有強吸收性，因此無法作為光阻用基本樹脂。為了確保透明性及必要之耐乾蝕性，而檢討丙烯系環烯烴系之脂環族系樹脂 (特開平 9 - 7 3 1 7 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

號公報、特開平 1 0 - 1 0 7 3 9 號公報、特開平 9 - 2 3 0 5 9 5 號公報、W O 9 7 / 3 3 1 9 8) 。 但，對可期待 0 . 1 0 μ m 以下之微細化的 F₂ (1 5 7 n m) 而言難確保透明性，且丙烯系完全不透光、環烯烴系中具有羰基者具有強吸收性。又，聚乙炔基苯酚雖可提升若干 1 6 0 n m 附近之透光率，但離實用性甚遠，因此，減少羰基、碳碳間之雙鍵係確保透光率之必要條件。雖然環構造或碳碳間之雙鍵能大幅提升耐乾蝕性，但，排除苯環後導入提升耐蝕性用脂環構造之 A r F 用聚合物，於羧酸中會因溶解性而難確保透明性。

發明所欲解決之問題

有效之提升透明性的方法如，使用受氟取代之聚合物。因此，本發明者檢討提升 A r F 光阻材料用丙烯聚合物之透明性，而提出使用主鏈受氟取代之丙烯衍生物。

因耐乾蝕性幾乎以目前蝕性之選擇比議論。例如 (J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol.5 No.3 (1992) p.439 , J. Electrochem. Soc.:Solid-State Sci. and Technol. Vol .130, No.1 January (1983) p.143, SPIE Vol.2724 p.365 (1996)) 等大多數論文中，嘗試以各種參數表示單層光阻之乾蝕選擇比。其代表例如，大西參數、環參數等。

但，最近於乾蝕後會於光阻表面產生微細粗糙，而有基板加工去除光阻後覆印光阻粗糙之問題 (SPIE Vol.3678 p.1209 (1999)) 。經本發明者種種檢討後發現，蝕刻後產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

生粗糙之原因為，使用 $C F_4$ 、 $C H F_3$ 、 $C_2 F_6$ 、 $C_3 F_8$ 、 $C_4 F_{10}$ 等氟代烴系氣體時，於乾蝕時會產生 $S i O_2$ 且增加 R F 能量進行高選擇比之乾蝕，即於加速氧化膜乾蝕之高生產量化條件下會增加粗糙。又，A r F 單層光阻之粗糙程度會因所使用之聚合物種類而異，其中，丙烯系聚合物會產生極大粗糙度。比較下，降冰片烯與馬來酸酐之交替共聚物或降冰片烯之均聚物系等之環烯烴系的粗糙度較小。特別是降冰片烯均聚物之值比 K r F 用聚烴基苯乙烯小。懸吊金剛烷之丙烯聚合物於蝕刻速度即選擇比具有良好值，且不比環烯烴系聚合物遜色，但，於氧化膜與光阻之蝕刻速度比為 3 以上之高選擇蝕刻下，以 A F M 測定蝕刻後表面之粗糙度 $R m s$ 為，丙烯系 15 nm 以上，環烯烴系 3 nm 以下，因此，蝕刻之選擇比不一定與蝕刻後粗糙度一致。

波長短波長化下除了會降低透明性外，使用正型光阻材料時，增加曝光量下會有曝光部未溶解而負化現象。因負化部分不溶於鹼顯像液及丙酮等有機溶劑中，故分子間會產生交聯而凝膠化。交聯原因之一為，產生自由基。因短波長化會增加曝光能量，而使 F_2 (157 nm) 曝光時，即使照射僅能產生 C - C 鍵結或 C - H 鍵結之能量亦能產生自由基，而有分子間鍵結之可能性。特別是 A r F 曝光用具有脂環式構造之聚合物，例如聚降冰片烯等具有明顯負化現象。因脂環基於橋頭部具有大量 C - H 鍵結，故易成為交聯構造。已知之有效防止交聯之物有， α 甲基苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

乙烯或其衍生物。但， α 甲基苯乙烯雖可緩和負化，卻無法完全防止。因 V U V 領域下氧之吸收性較大，故需以氮或 Ar 等不活性氣體純化，以使氧濃度降為 1 p p m 以下再曝光。但，氧為有效之自由基截留劑，故會延長自由基壽命而易交聯。

有鑑於此，本發明之目的為提供一種具有防止 300 nm 以下，特別是 F₂ (157 nm)、Kr₂ (1446 nm)、Kr Ar (134 nm)、Ar₂ (126 nm) 等真空紫外光之透光率及負化的效果，且具有優良耐乾蝕性而適用為化學增強型光阻材料之基本聚合物的新穎高分子化合物及，含其之化學增強型光阻材料與使用該光阻材料之圖型形成方法。

解決問題之方法及發明實施形態

為了完成上述目的，經本發明者專心檢討後發現，以導入氟化烷基之環烯烴聚合物作為光阻用基本聚合物時，可得到確保透明性、負化防止性及耐乾蝕性之光阻材料。

即，本發明係提供下列高分子化合物、化學增強型光阻材料及圖型形成方法。

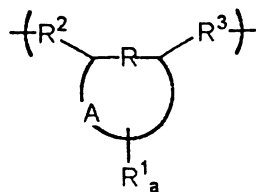
申請第 1 項：

一種高分子化合物，其特徵為，含有下列一般式 (1) 所示重覆單位。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)



(1)

(式中，A 為碳數 2 至 20 脂肪族或脂環式之 2 價烴基；
R¹ 為至少含有 1 個以上氟原子之烷基，該烷基可形成為含有氧、氮、硫等雜原子之醚、酯、碳酸酯、醇、乙醯氧基或硫酯；a 為 1 至 3 之正數；R 為單鍵、伸甲基、氧原子、NH 基或硫原子；R²、R³ 為單鍵或伸甲基。)

申請第 2 項：

如申請第 1 項之高分子化合物，其中，含有含酸不安定基之重覆單位。

申請第 3 項：

一種化學增強型光阻材料，其特徵為，含有如申請第 1 或 2 項之高分子化合物。

申請第 4 項：

一種化學增強型光阻材料，其特徵為，含有 (A) 如申請第 1 或 2 項之高分子化合物、(B) 有機溶劑、(C) 產酸劑。

申請第 5 項：

如申請第 3 或 4 項之光阻材料，其中，含有鹼性化合物。

申請第 6 項：

如申請第 3、4 或 5 項之光阻材料，其中，含有溶解

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (6)

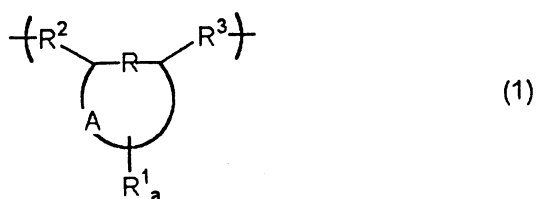
阻止劑。

申請第 7 項：

一種圖型形成方法，其特徵為，包含 (1) 將如申請第 3 至 6 項中任何一項之化學增強型光阻材料塗布於基板上之步驟，(2) 於加熱處理後介有照明圖罩以波長 180 nm 以下之高能線或電子線曝光之步驟，(3) 於必要之加熱處理後利用顯像液顯像之步驟。

下面將更詳細說明本發明。

本發明之高分子化合物為，含有下列一般式 (1) 所示重覆單位之物。



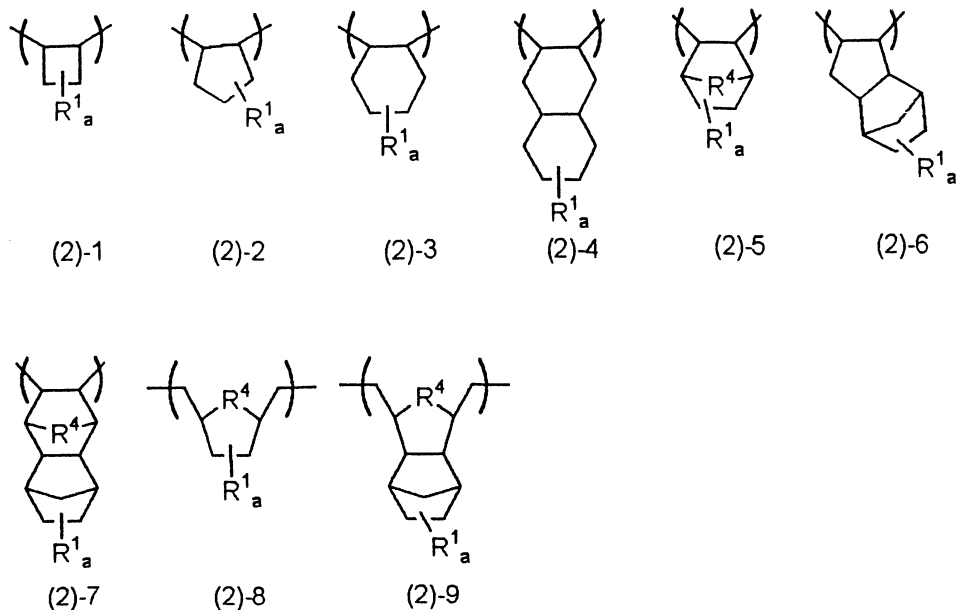
(式中，A 為碳數 2 至 20 之脂肪族或脂環式之 2 價烴基， R^1 為至少含有 1 個以上氟原子之烷基，該烷基可形成含氧、氮、硫等雜原子之醚、酯、碳酸酯、醇、乙醯氧基或硫酯，a 為 1 至 3 之正數。R 為單鍵、伸甲基、氧原子、NH 基或硫原子， R^2 、 R^3 為單鍵或伸甲基)。

上述式 (1) 之高分子化合物特別例如，下列式 (2) - 1 至 (2) - 9 所示高分子化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

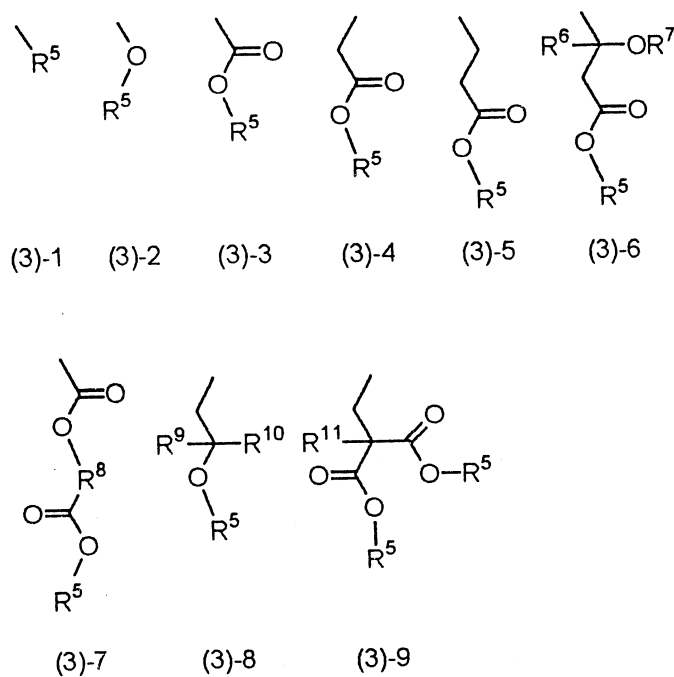
訂

五、發明說明(7)



(R^4 為伸甲基、氧原子、NH基或硫原子)

R^1 之含氟原子的取代基如，下列式(3)-1至(3)-9所示之基。



其中， R^5 為可含有醚或酯鍵結之含氟原子的烷基，
 R^6 、 R^{11} 為氫原子或碳數 1 至 10 之直鏈狀烷基， R^7 為

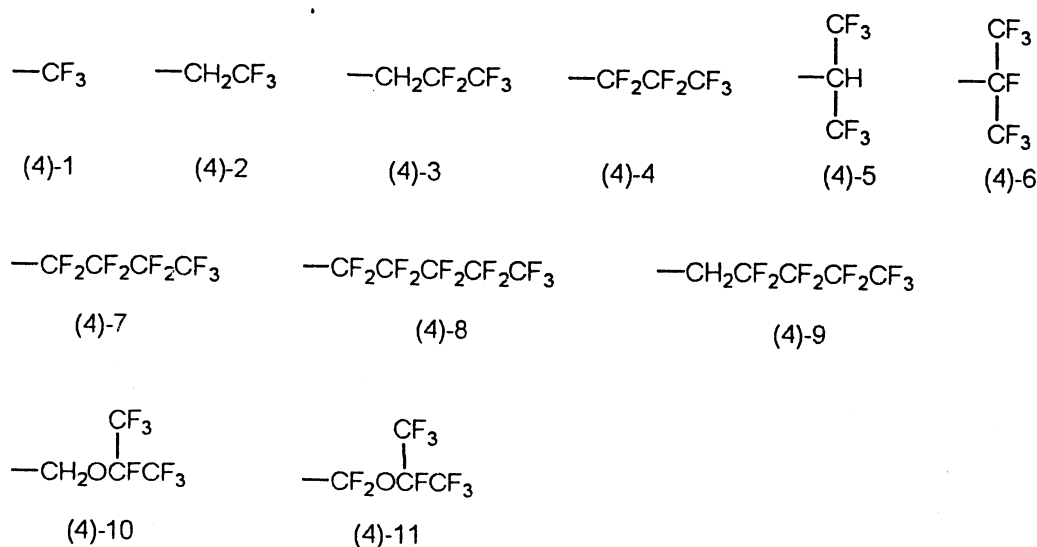
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

氫原子、碳數 1 至 10 之直鏈狀烷基或 $-C=O-R^{12}$ (R^{12} 為氫原子或碳數 1 至 10 之直鏈狀烷基)， R^8 為碳數 1 至 10 之伸烷基， R^9 、 R^{10} 中雙方或至少一方為受 1 個以上氟取代之碳數 1 至 5 烷基。

R^5 較佳為碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，且至少含有 1 個以上氟原子，又，可含有醚或酯鍵結。具體例如，下列式 (4) - 1 至 (4) - 11 所示取代基。



本發明之高分子化合物除上述單位外，較佳為含有含酸不安定基之重覆單位。

含酸不安定基之重覆單位較佳為，具有碳碳雙鍵且能與一般式 (1) 之重覆單位共聚合者。例如，(甲基)丙烯衍生物、苯乙烯衍生物、降冰片烯衍生物、三環癸烯衍生物、四環十二烯衍生物、馬來亞胺衍生物、乙烯醇衍生物等。

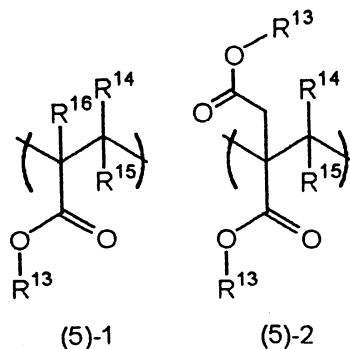
其中，(甲基)丙烯衍生物如，下列式 (5) - 1、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

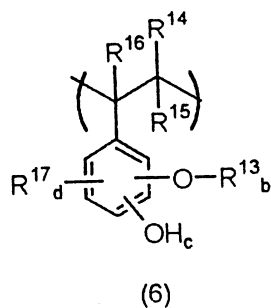
五、發明說明(9)

(5) - 2 所示。



式(5) - 1、(5) - 2中， R^{13} 為酸不安定基， R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 為氫原子、氟原子、碳數1至10之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，又，可受氟原子取代。

苯乙烯衍生物如下列式(6)所示。



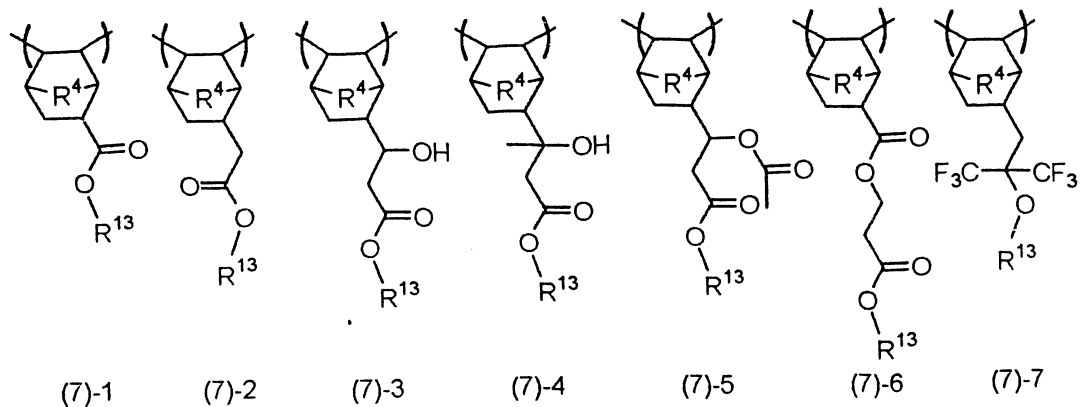
(式6)中， R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 同上述， R^{17} 為氫原子、氟原子、碳數1至10之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，又，可受氟原子取代， b 為1至5之正數， c 、 d 為0或1至4之正數。

降冰片烯衍生物如下列式(7) - 1至(7) - 7所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

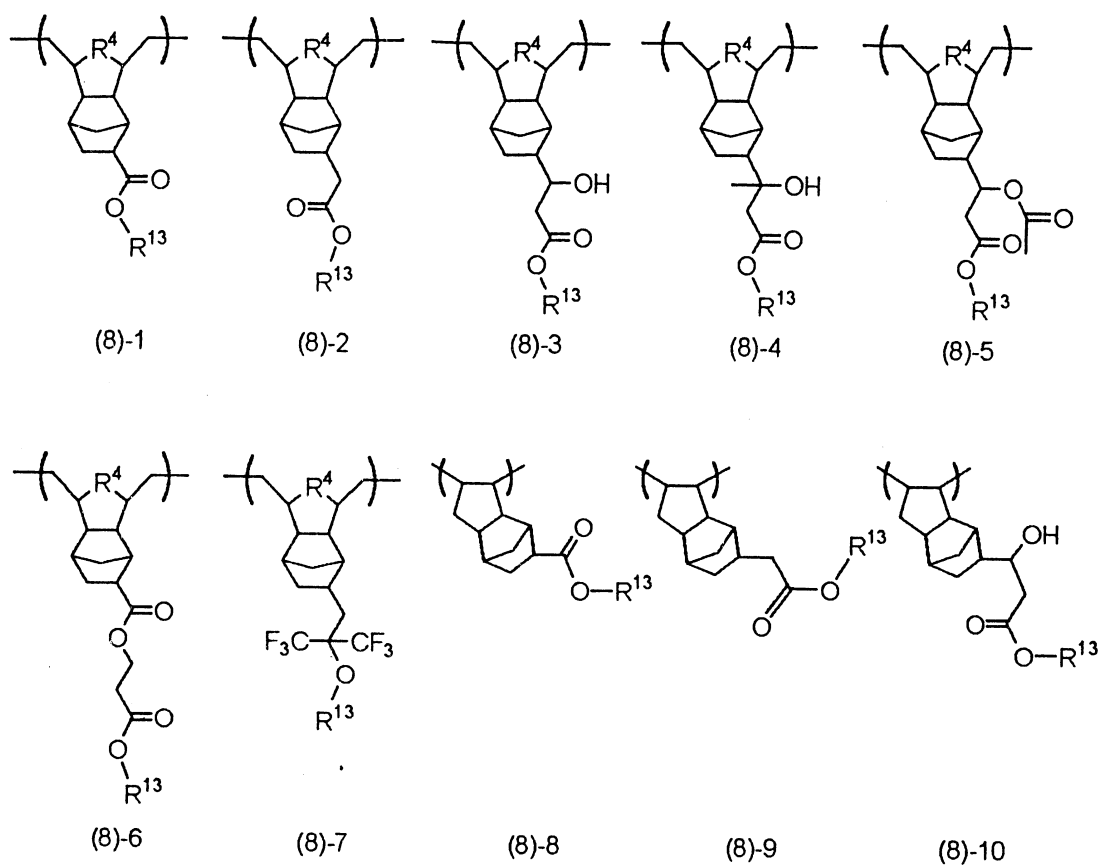
訂

五、發明說明 (10)



(式中 , R^4 、 R^{13} 同上述)

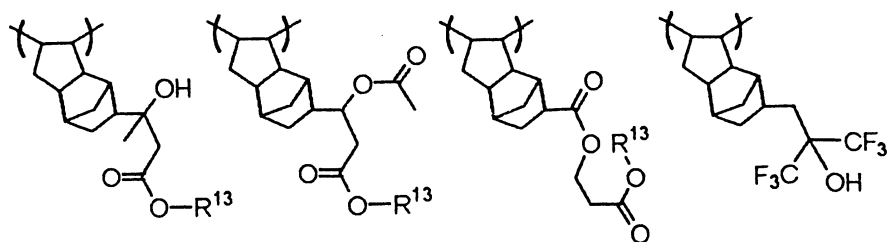
三環癸衍生物如下列式 (8) - 1 至 (8) - 14 所示。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)



(8)-11

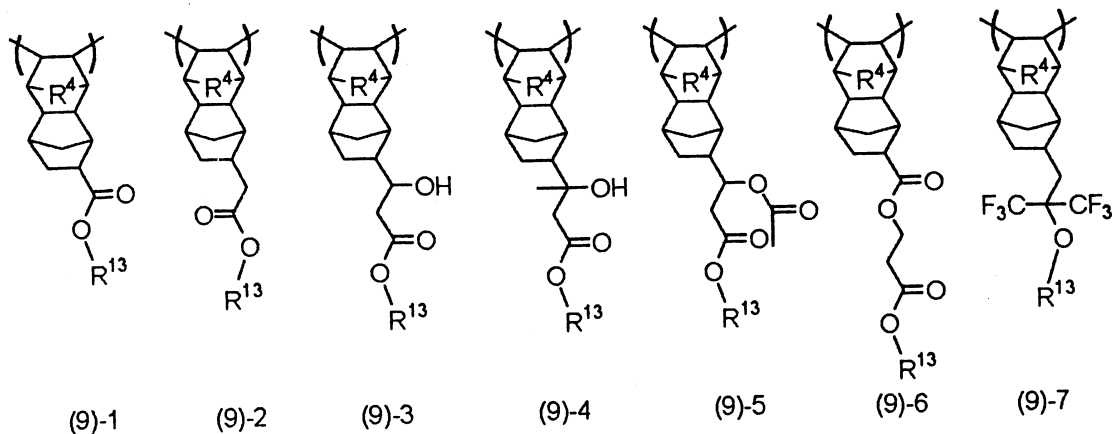
(8)-12

(8)-13

(8)-14

(式中， R^4 、 R^{13} 同上述)

四環十二烯衍生物如下列式 (9) - 1 至 (9) - 7 所示。



(9)-1

(9)-2

(9)-3

(9)-4

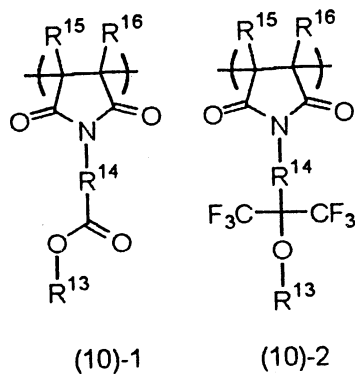
(9)-5

(9)-6

(9)-7

(式中， R^4 、 R^{13} 同上述)

馬來亞胺衍生物如下列式 (10) - 1、(10) - 2 所示。



(10)-1

(10)-2

R^{13} 同上述， R^{14} 為單鍵或碳數 1 至 10 之伸烷基，

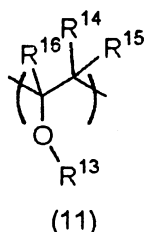
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

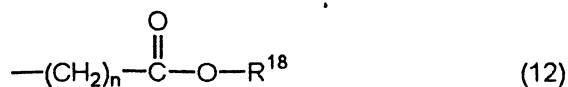
R^{15} 、 R^{16} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

乙烯醇衍生物如下列式 (11) 所示。



(式中， R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 同上述)

R^{13} 所示之酸不安定基可有各種選擇，但以下列式 (12)、(13) 所示之基、下列式 (14) 所示碳數 4 至 40 之三級烷基、碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之羰基烷基等為佳。



式 (12)、(13) 中， R^{18} 、 R^{21} 為碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，又，可含有氧、硫、氮、氟等雜原子。 R^{19} 、 R^{20} 為氧原子、碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，又，可含有氧、硫、氮、氟等雜原子， n 為 0 或 1 至 10 之整數。 R^{19} 及 R^{20} 、 R^{19} 及 R^{21} 、 R^{20} 及 R^{21} 可鍵結形成環。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

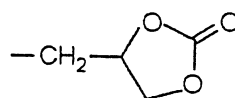
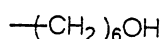
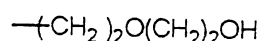
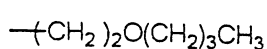
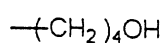
五、發明說明 (13)

R^{18} 至 R^{21} 又以下列之基為佳。

R^{18} 為碳數 4 至 20，又以 4 至 15 為佳之三級烷基、各烷基分別為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之羰基烷基或上述一般式 (14) 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，羰基烷基之具體例如，3-羰基環己基、4-甲基-2-羰基噁烷-4-基、5-甲基-5-二氧五環烷等。 a 為 0 至 6 之整數。

R^{19} 、 R^{20} 為氫原子或碳數 1 至 18，又以 1 至 10 為佳之直鏈狀、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^{21} 為碳數 1 至 18，又以 1 至 10 為佳之可含有氧原子等雜原子的 1 價烴基，又，直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基之部分氫原子可受羥基、烷氧基、羰基、胺基、烷基胺基等取代，具體例如下列之取代基烷基等。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

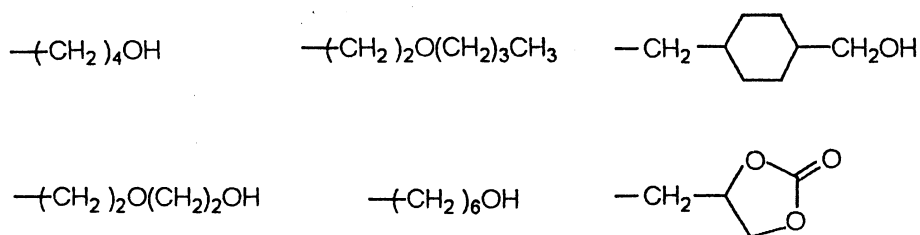
訂

五、發明說明 (14)

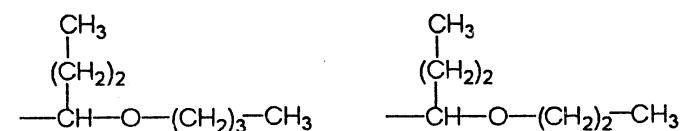
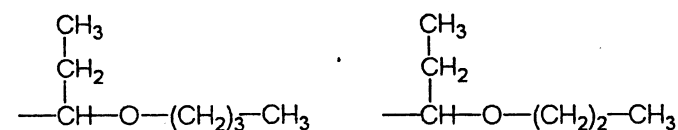
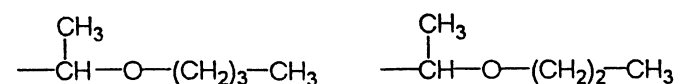
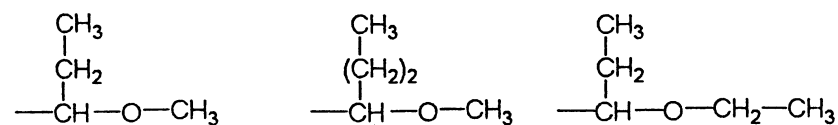
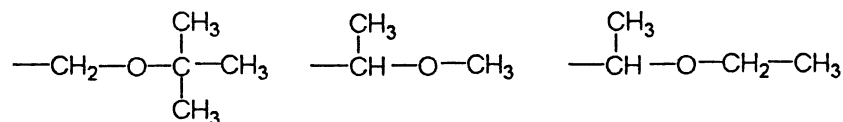
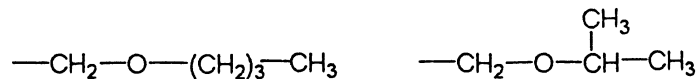
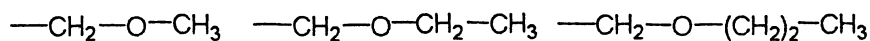
R^{19} 及 R^{20} 、 R^{19} 及 R^{21} 、 R^{20} 及 R^{21} 可形成環，形成環時 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 各自為碳數 1 至 8，又以 1 至 10 為佳之直鏈狀或支鏈狀伸烷基。

上述式 (12) 之酸不安定基的具體例如，tert-丁氧基羰基、tert-丁氧基羰基甲基、tert-戊氧基羰基、tert-戊氧基羰基甲基、1, 1-二乙基丙基氧羰基、1, 1-二乙基丙基氧羰基甲基、1-乙基環戊基氧羰基、1-乙基環戊基氧羰基甲基、1-乙基-2-環戊烯基氧羰基、1-乙基-2-環戊烯基氧羰基甲基、1-乙氧基乙氧基羰基甲基、2-四氫吡喃基氧羰基甲基、2-四氫呋喃基氧羰基甲基等。

上述式 (13) 所示酸不安定基中直鏈狀或支鏈狀之具體例如下列之基。



五、發明說明 (15)



上述式 (1 3) 所示酸不安定基中環狀之具體例如，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。式 (1 3) 又以乙氧基乙基、丁氧基乙基、乙氧基丙基為佳。

式 (1 4) 中， R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 為碳數 1 至 20

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

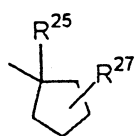
訂

五、發明說明(16)

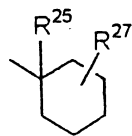
之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基等之1價烴基，又，可含有氧、硫、氮、氟等雜原子， R^{22} 及 R^{23} 、 R^{22} 及 R^{24} 、 R^{23} 及 R^{24} 可相互鍵結成環。

式(14)所示三級烷基如，tert-丁基、三乙基二價碳基、1-乙基降冰片基、1-甲基環己基、1-乙基環戊基、2-(2-甲基)金剛基、2-(2-乙基)金剛基、tert-戊基等。

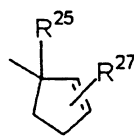
又，三級烷基之具體例如下列式(15-1)至(15-16)。



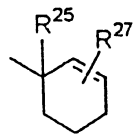
(15-1)



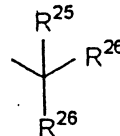
(15-2)



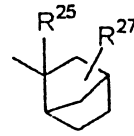
(15-3)



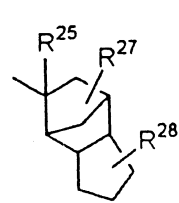
(15-4)



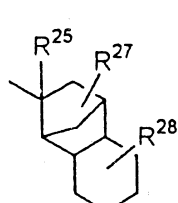
(15-5)



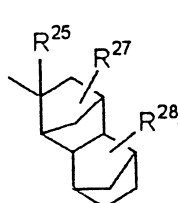
(15-6)



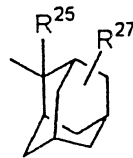
(15-7)



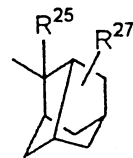
(15-8)



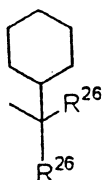
(15-9)



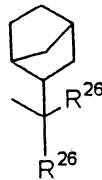
(15-10)



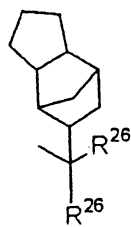
(15-11)



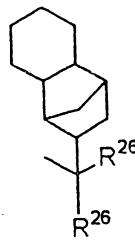
(15-12)



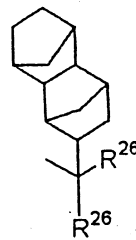
(15-13)



(15-14)



(15-15)



(15-16)

其中， R^{25} 、 R^{26} 為碳數1至6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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

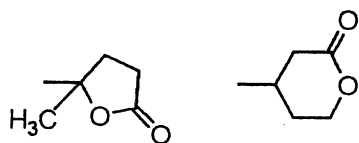
五、發明說明 (17)

基、s e c - 丁基、n - 戊基、n - 己基、環丙基、環丙基甲基等。R^{2 7} 為氫原子、碳數 1 至 6 之可含雜原子的 1 價烴基，或碳數 1 至 6 之可介有雜原子的烷基等之 1 價烴基。雜原子如氧原子、硫原子、氮原子，又，可含有或介有 - O H、- O R (R 為碳數 1 至 2 0，特別佳為 1 至 1 6 之烷基，以下均同)、- O -、- S -、- S (= O) -、- N H₂、- N H R、- N R₂ -、- N H -、- N R -。

R^{2 8} 如氫原子或碳數 1 至 2 0，又以 1 至 1 6 為佳之烷基、烴基烷基、烷氧基烷基、烷氧基或烷氧基烷基等，又，可為直鏈狀、支鏈狀或環狀。具體例如甲基、烴基甲基、乙基、烴基乙基、丙基、異丙基、n - 丁基、s e c - 丁基、n - 戊基、n - 己基、甲氧基、甲氧基甲氧基、乙氧基、t e r t - 丁氧基等。

又，R^{1 3} 中作為酸不安定基之各烷基分別為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基如，三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、t e r t - 丁基二甲基矽烷基等。

碳數 4 至 2 0 之羰基烷基如，3 - 羰基環己基、下列所示之基。

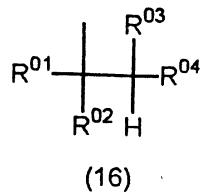


又，可具有下列一般式 (1 6) 所示之含氟原子的酸不安定基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

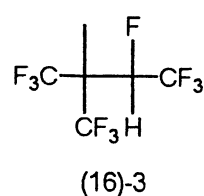
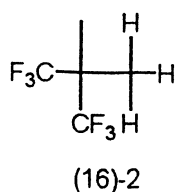
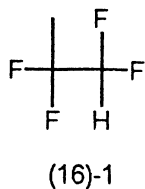
訂

五、發明說明 (18)

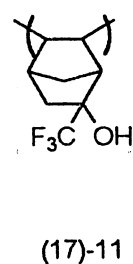
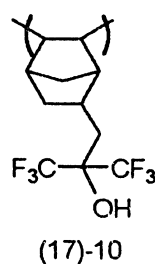
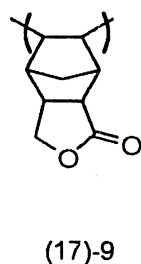
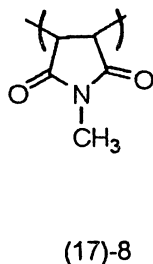
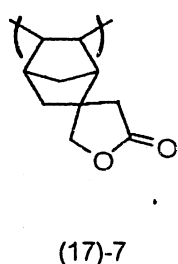
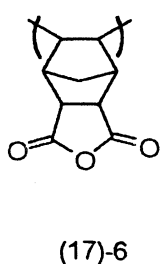
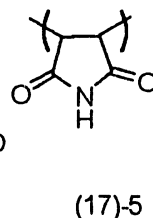
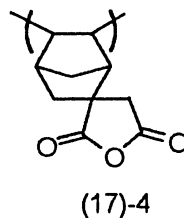
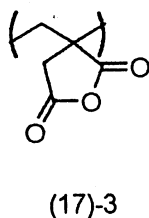
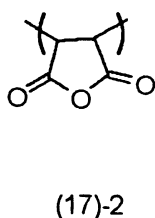
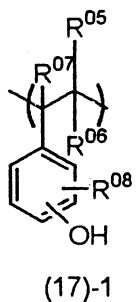


(式中， R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 為氫原子、氟原子、碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或氟化烷基)

具體例如下列式 (16) - 1 至 (16) - 3 所示。



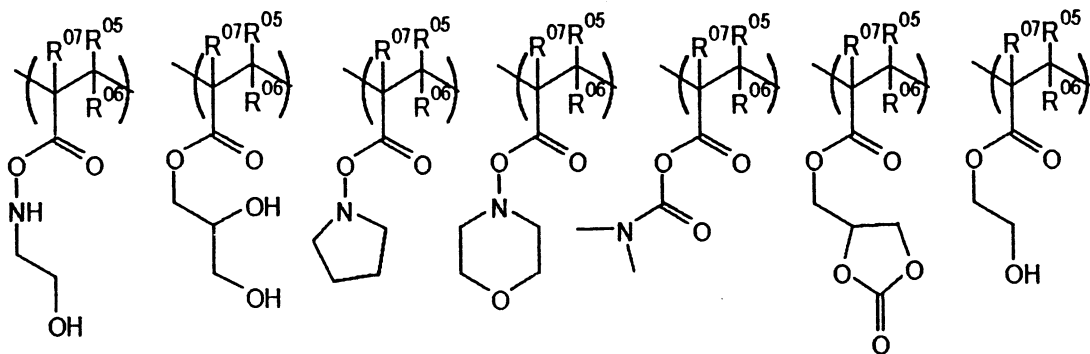
本發明式 (1) 單位及含酸不安定基單位之共聚合物可添加提升密合性用之含取代基單體及，提升耐乾蝕性用之單體、(甲基) 丙烯酸酯單體使其聚合。提升密合性用之單體如，含有苯酚、酸酐、酯 (內酯)、碳酸酯、醇、羧酸、羧酸醯胺、磺酸醯胺、酮等親水性取代基者，例如下列式 (17) - 1 至 (17) - 31 所示。



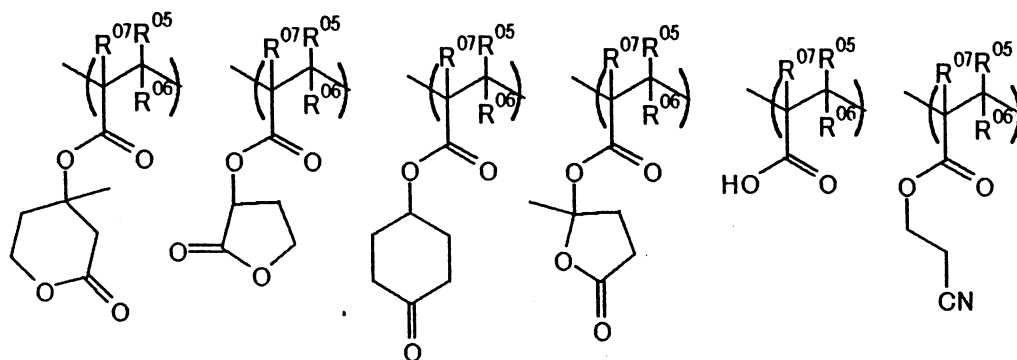
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

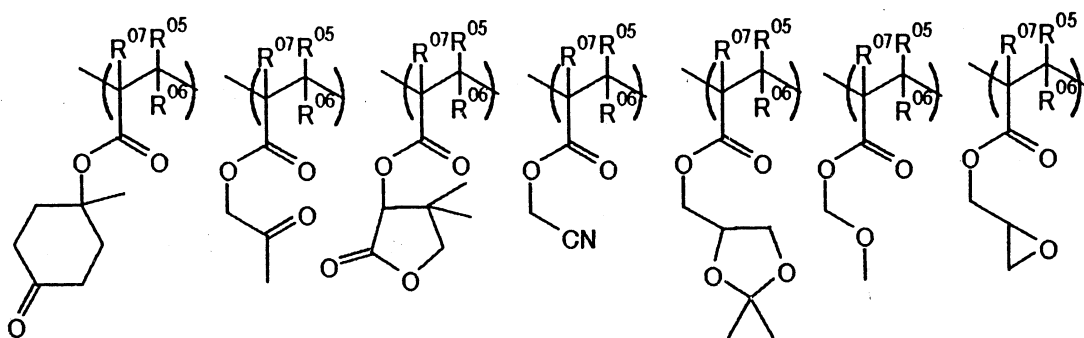
五、發明說明 (19)



(17)-12 (17)-13 (17)-14 (17)-15 (17)-16 (17)-17 (17)-18



(17)-19 (17)-20 (17)-21 (17)-22 (17)-23 (17)-24



(17)-25 (17)-26 (17)-27 (17)-28 (17)-29 (17)-30 (17)-31

式中， R^{05} 、 R^{06} 、 R^{07} 、 R^{08} 為氫原子、氟原子、碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、氟化烷基。

製造上述高分子化合物時，一般係以混合賦予上述式 (1) 所示單位之聚合性單體類，又以賦予含上述酸不安

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

定基之單位的單體類為佳及賦予式 (1 7) - 1 至 (1 7) - 3 1 之單位的單體類及溶劑後添加觸媒，再依情形加熱或冷卻以進行聚合反應為佳。又，聚合反應受引發劑（或觸媒）之種類、引發之方法（光、熱、放射線、等離子等）、聚合條件（溫度、壓力、濃度、溶劑、添加物）等支配。本發明之高分子化合物的聚合方式一般為，利用 A I B N 等自由基引發聚合之自由基共聚合、使用烷基鋰等觸媒之離子聚合（陰離子聚合）、使用金屬觸媒之開環聚合等。又，該聚合可依常法進行。

上述高分子化合物之重量平均分子量為 1, 0 0 0 至 1, 0 0 0, 0 0 0, 又以 2, 0 0 0 至 1 0 0, 0 0 0 為佳。

本發明之高分子化合物可作為光阻材料，特別是化學增強正型光阻材料。

因此，本發明係提供一種化學增強正型光阻材料，其特徵為，含有

(A) 上述高分子化合物（基本樹脂）、

(B) 有機溶劑、

(C) 產酸劑。

又，該光阻材料可添加

(D) 鹼性化合物、

(E) 溶解阻止劑。

本發明所使用之 (B) 成分有機溶劑可為，能溶解產酸劑、基本樹脂、溶解阻止劑等之有機溶劑。該有機溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

劑如，環己酮、甲基-2-n-戊基甲酮等酮類；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酮、丙二醇單乙基醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸tert-丁酯、丙酸tert-丁酯、丙二醇-tert-丁基醚乙酸乙酯等酯類，又，含氟原子之溶劑如，2-氟茴香醚、3-氟茴香醚、4-氟茴香醚、2,3-二氟茴香醚、2,4-二氟茴香醚、2,5-二氟茴香醚、5,8-二氟-1,4-苯并二噁烷、2,3-二氟苄酯、1,3-二氟-2-丙醇、2',4'-二氟丙醯基苯酮、2,4-二氟甲基、三氟乙醛乙基半縮醛、三氟乙醯胺、三氟乙醇、2,2,2-三氟乙基丁酸酯、乙基七氟丁酸酯、乙基七氟丁基乙酸酯、乙基六氟戊二醯甲酯、乙基-3-羥基-4,4,4-三氟丁酸酯、乙基-2-甲基-4,4,4-三氟乙醯乙酸酯、乙基五氟苯甲酸酯、乙基五氟丙酸酯、乙基五氟丙炔基乙酸酯、乙基過氟辛酸酯、乙基-4,4,4-三氟乙醯乙酸酯、乙基-4,4,4-三氟丁酸酯、乙基-4,4,4-三氟丁烯酸酯、乙基三氟磺酸酯、乙基-3-(三氟甲基)丁酸酯、乙基三氟丙酮酸酯、s-乙基三氟乙酸酯、氟環己烷、2,2,3,3,4,4,4-七氟-1-丁醇、1,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(22)

1, 1, 2, 2, 3, 3 - 七氟 - 7, 7 - 二甲基 - 4, 6 - 辛二酮、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5 - 七氟戊烷 - 2, 4 - 二酮、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - 七氟 - 2 - 戊醇、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - 七氟 - 2 - 戊酮、異丙基 - 4, 4, 4 - 三氟乙醯乙酸酯、甲基過氟十九酸甲酯、甲基過氟(2 - 甲基 - 3 - 噁己酸酯)、甲基過氟壬酸酯、甲基過氟辛酸酯、甲基 - 2, 3, 3, - 四氟丙酸酯、甲基三氟乙醯乙酸酯、甲基三氟乙醯乙酸酯、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6 - 八氟 - 2, 4 - 己二酮、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - 八氟 - 1 - 戊醇、1 H, 1 H, 2 H, 2 H - 過氟 - 1 - 癸醇、過氟(2, 5 - 二甲基 - 3, 6 - 二噁烷陰離子)酸甲基酯、2 H - 過氟 - 5 - 甲基 - 3, 6 - 二噁壬烷、1 H, 1 H, 2 H, 3 H, 3 H - 過氟壬烷 - 1, 2 - 二醇、1 H, 1 H, 9 H - 過氟 - 1 - 壬醇、1 H, 1 H - 過氟辛醇、1 H, 1 H, 2 H, 2 H - 過氟辛醇、2 H - 過氟 - 5, 8, 11, 14 - 四甲基 - 3, 6, 9, 12, 15 - 五噁十八烷、過氟三丁基胺、過氟三己基胺、過氟 - 2, 5, 8 - 三甲基 - 3, 6, 9 - 三噁十二烷酸甲基酯、過氧三戊基胺、過氧三丙基胺、1 H, 1 H, 2 H, 3 H, 3 H - 過氟十一烷 - 1, 2 - 二醇、三氟丁醇、1, 1, 1 - 三氟 - 5 - 甲基 - 2, 4 - 己二酮、1, 1, 1 - 三氟 - 2 - 丙醇、3, 3, 3 - 三氟 - 1 - 丙醇、1, 1, 1 - 三氟 - 2 - 丙基乙酸酯、過氟丁基四氫呋喃、過氟(丁基四

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (23)

氫呋喃)、過氟萘烷、過氟(1, 2-二甲基環己烷)、過氟(1, 3-二甲基環己烷)、丙二醇三氟甲基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚三氟甲基乙酸酯、三氟甲基乙酸丁酯、3-三氟甲氧基丙酸甲酯、過氟環己酮、丙二醇三氟甲基醚、三氟乙酸丁酯、1, 1, 1-三氟-5, 5-二甲基-2, 4-己二酮等, 又, 可單獨或2種以上混合使用, 但非限於此例。

該有機溶劑中, 對本發明光阻成分中之產酸劑具有優良之溶解性為二乙二醇二甲基醚或1-乙氧基-2-丙酮、乳酸乙酯, 其他又以使用安全溶劑之丙二醇單甲基醚乙酸酯及其混合溶劑為佳。

(C)成分之產酸例如, 下列一般式(18)之鎢鹽、式(19)之二偶氮甲烷衍生物、式(20)之乙二肟衍生物、 β -氧碲衍生物、二碲衍生物、硝基苄基磺酸酯衍生物、磺酸酯衍生物、亞胺-基磺酸酯衍生物等。



(其中, R^{30} 為碳數1至12之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、碳數6至12之芳基或碳數7至12之芳烷基, M^+ 為碘鎢或銻, K^- 為非親核性對向離子, b 為2或3)

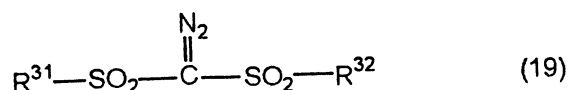
R^{30} 之烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、環己基、2-羰基環己基、降冰片基、金剛基等。芳基如苯基、 p -甲氧基苯基、 m -甲氧基苯基、 o -甲氧基苯基、乙氧基苯基、 p -tert-丁氧基苯基、 m -tert-丁氧基苯基等烷氧基苯基; 2-甲基苯基、3-甲基苯基、4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (24)

— 甲基苯基、乙基苯基、4 - t e r t - 丁基苯基、4 - 丁基苯基、二甲基苯基等烷基苯基。芳烷基如苄基、苯乙基等。K⁺之非親核性對向離子如氯化物離子、溴化物離子等鹵化物離子；三氟化物、1, 1, 1 - 三氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯等氟烷基磺酸酯；對甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、4 - 氟苯磺酸酯、1, 2, 3, 4, 5 - 五氟苯磺酸酯等芳基磺酸酯；甲磺醯酯、丁烷磺酸酯等烷基磺酸酯。



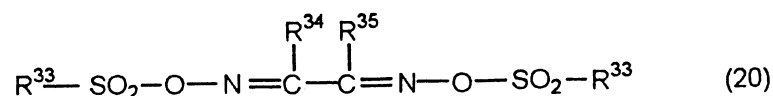
(其中，R³¹、R³²為碳數1至12之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或鹵化烷基、碳數6至12之芳基或鹵化芳基、碳數7至12之芳烷基)

R³¹、R³²之烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、環戊基、環己基、降冰片基、金剛基等。鹵化烷基如三氟甲基、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 - t e r t - 丁氧基苯基、m - t e r t - 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 - t e r t - 丁基苯基、4 - 丁基苯基、二甲基苯基等烷基苯基。鹵化芳基如氟苯基、氯苯基、1, 2, 3, 4, 5 - 五氟苯基等。芳烷基如苄基、苯乙基等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)



(其中， R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 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 12 之芳基或鹵化芳基、碳數 7 至 12 之芳烷基。又， R^{34} 、 R^{35} 可相互鍵結形成環狀構造，形成環狀構造時， R^{34} 、 R^{35} 各自為碳數 1 至 6 之直鏈狀或支鏈狀伸烷基)

R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 之烷基、鹵化烷基、芳基、鹵化芳基、芳烷基例示同 R^{31} 、 R^{32} 。 R^{34} 、 R^{35} 之伸烷基如伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基等。

具體例如，三氟甲烷磺酸二苯基碘鎗、三氟甲烷磺酸 (p - t e r t - 丁氧基苯基) 苯基碘鎗、p - 甲苯磺酸二苯基碘鎗、p - 甲苯磺酸 (p - t e r t - 丁氧基苯基) 苯基碘鎗、三氟甲烷磺酸三苯基鎗、三氟甲烷磺酸 (p - t e r t - 丁氧基苯基) 二苯基鎗、三氟甲烷磺酸雙 (p - t e r t - 丁氧基苯基) 苯基鎗、三氟甲烷磺酸三 (p - t e r t - 丁氧基苯基) 鎗、p - 甲苯磺酸三苯基鎗、p - 甲苯磺酸 (p - t e r t - 丁氧基苯基) 二苯基鎗、p - 甲苯磺酸雙 (p - t e r t - 丁氧基苯基) 苯基鎗、p - 甲苯磺酸三 (p - t e r t - 丁氧基苯基) 鎗、九氟丁烷磺酸三苯基鎗、丁烷磺酸三苯基鎗、三氟甲烷磺酸三甲基鎗、p - 甲苯磺酸三甲基鎗、三氟甲烷磺酸環己基甲基 (2 - 羰基環己基) 鎗、p - 甲苯磺酸環己基甲基 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (26)

2 - 羰基環己基) 鎂、三氟甲烷磺酸二甲基苯基鎂、p - 甲苯磺酸二甲基苯基鎂、三氟甲烷磺酸二環己基苯基鎂、p - 甲苯磺酸二環己基苯基鎂等鎂鹽；雙(苯磺醯)二偶氮甲烷、雙(p - 甲苯磺醯)二偶氮甲烷、雙(二甲苯磺醯)二偶氮甲烷、雙(環己基磺醯)二偶氮甲烷、雙(環戊基磺醯)二偶氮甲烷、雙(n - 丁基磺醯)二偶氮甲烷、雙(異丁基磺醯)二偶氮甲烷、雙(sec - 丁基磺醯)二偶氮甲烷、雙(n - 丙基磺醯)二偶氮甲烷、雙(異丙基磺醯)二偶氮甲烷、雙(tert - 丁基磺醯)二偶氮甲烷、雙(n - 戊基磺醯)二偶氮甲烷、雙(異戊基磺醯)二偶氮甲烷、雙(sec - 戊基磺醯)二偶氮甲烷、雙(tert - 戊基磺醯)二偶氮甲烷、1 - 環己基磺醯 - 1 - (tert - 丁基磺醯)二偶氮甲烷、1 - 環己基磺醯 - 1 - (tert - 戊基磺醯)二偶氮甲烷、1 - tert - 戊基磺醯 - 1 - (tert - 丁基磺醯)二偶氮甲烷等二偶氮甲烷衍生物、雙 - o - (p - 甲苯磺醯) - α - 二甲基乙二肼、(雙 - o - (p - 甲苯磺醯) - α - 二苯基乙二肼、雙 - o - (p - 甲苯磺醯) - α - 二環己基乙二肼、雙 - o - (p - 甲苯磺醯) - 2, 3 - 戊二酮乙二肼、雙 - o - (p - 甲苯磺醯) - 2 - 甲基 - 3, 4 - 戊二酮乙二肼、雙 - o - (n - 丁烷磺醯) - α - 二甲基乙二肼、雙 - o - (n - 丁烷磺醯) - α - 二苯基乙二肼、雙 - o - (n - 丁烷磺醯) - α - 二環己基乙二肼、雙 - o - (n - 丁烷磺醯) - 2, 3 - 戊二酮乙二肼、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (27)

雙 - o - (n - 丁烷磺醯) - 2 - 甲基 - 3 , 4 - 戊二酮
 乙二肟、雙 - o - (甲烷磺醯) - α - 二甲基乙二肟、雙
 - o - (三氟甲烷磺醯) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o -
 (1 , 1 , 1 - 三氟乙烷磺醯) - α - 二甲基乙二肟、雙
 - o - (t e r t - 丁烷磺醯) - α - 二甲基乙二肟、雙
 - o - (過氟辛烷磺醯) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o -
 (環己烷磺醯) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (苯磺醯
) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (p - 氟苯磺醯) - α
 - 二甲基乙二肟、雙 - o - (p - t e r t - 丁基苯磺醯
) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (二甲苯磺醯) - α -
 二甲基乙二肟、雙 - o - (苄烷磺醯) - α - 二甲基乙二
 肟等乙二肟衍生物；2 - 環己基羰基 - 2 - (p - 甲苯磺
 醯) 丙烷、2 - 異丙基羰基 - 2 - (p - 甲苯磺醯) 丙烷
 等 β - 氧磺衍生物；二苯基二磺、二環己基二磺等二磺衍
 生物；p - 甲苯磺酸 2 , 6 - 二硝基苄酯、p - 甲苯磺酸
 2 , 4 - 二硝基苄酯等硝基苄基磺酸酯衍生物；1 , 2 ,
 3 - 三 (甲烷磺醯氧基) 苯、1 , 2 , 3 - 三 (三氟甲烷
 磺醯氧基) 苯、1 , 2 , 3 - 三 (p - 甲苯磺醯氧基) 苯
 等磺酸酯衍生物；酞醯亞胺 - 基 - 三氟化物、酞醯亞胺 -
 基 - 對甲苯磺醯酯、5 - 降冰片烯 - 2 , 3 - 二羧亞胺 -
 基 - 三氟化物、5 - 降冰片烯 - 2 , 3 - 二羧亞胺 - 基 -
 對甲苯磺醯酯、5 - 降冰片烯 - 2 , 3 - 二羧亞胺 - 基 -
 n - 丁基磺酸酯等亞胺 - 基 - 磺酸酯衍生物等，其中又以
 三氟甲烷磺酸三苯基銻、三氟甲烷磺酸 (p - t e r t -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (28)

丁氧基苯基) 二苯基銻、三氟甲烷磺酸三 (p - t e r t - 丁氧基苯基) 銻、p - 甲苯磺酸三苯基銻、p - 甲苯磺酸 (p - t e r t - 丁氧基苯基) 二苯基銻、p - 甲苯磺酸三 (p - t e r t - 丁氧基苯基) 銻等鎘鹽；雙 (苯磺醯) 二偶氮甲烷、雙 (p - 甲苯磺醯) 二偶氮甲烷、雙 (環己基磺醯) 二偶氮甲烷、雙 (n - 丁基磺醯) 二偶氮甲烷、雙 (異丁基磺醯) 二偶氮甲烷、雙 (s e c - 丁基磺醯) 二偶氮甲烷、雙 (n - 丙基磺醯) 二偶氮甲烷、雙 (異丙基磺醯) 二偶氮甲烷、雙 (t e r t - 丁基磺醯) 二偶氮甲烷等二偶氮甲烷衍生物；雙 - o - (p - 甲苯磺醯) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (n - 丁基磺醯) - α - 二甲基乙二肟等乙二肟衍生物為佳。又，該產酸劑可單獨或 2 種以上組合使用。鎘鹽具有優良提升矩形性之效果，二偶氮甲烷衍生物及乙二肟衍生物具有優良減少定在波之效果，又，組合兩者時可進行輪廓微調整。

產酸劑對全部基本樹脂 1 0 0 重量單位之添加量為 0 . 2 至 1 5 重量單位，又以 0 . 5 至 8 重量單位為佳，若低於 0 . 2 重量單位時會減少曝光時酸產量，而使靈敏度及解像力變差，又，超過 1 5 重量單位時會降低光阻之穿透率，而使解像力變差。

適用之鹼性化合物為，能抑制光阻膜中產酸劑所產生之酸的擴散速度之化合物，因添加該鹼性化合物可抑制光阻膜中酸之擴散速度，故可提升解像度、抑制曝光後靈敏度變化、減少對基板或環境依賴性及提升曝光充裕度或圖

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (29)

型輪廓等 (記載於特開平 5 - 2 3 2 7 0 6 號、同
5 - 2 4 9 6 8 3 號、同 5 - 1 5 8 2 3 9 號、同
5 - 2 4 9 6 6 2 號、同 5 - 2 5 7 2 8 2 號、同
5 - 2 8 9 3 2 2、同 5 - 2 8 9 3 4 0 號公報等) 。

該鹼性化合物如一級、二級或三級脂肪族胺類、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、亞
胺衍生物等，又以脂肪族胺為佳。

具體之一級脂肪族胺類如氨、甲胺、乙胺、n - 丙胺
、異丙胺、n - 丁胺、異丁胺、sec - 丁胺、tert
- 丁胺、戊胺、tert - 戊胺、環戊胺、己胺、環己胺
、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、月桂胺、鯨蠟胺、伸甲基二
胺、伸乙基二胺、四伸乙基戊胺等；二級脂肪族胺類如二
甲胺、二乙胺、二 - n - 丙胺、二異丙胺、二 - n - 丁胺
、二異丁胺、二 - sec - 丁胺、二戊胺、二環戊胺、二
己胺、二環己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、二
月桂胺、二鯨蠟胺、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；
三級脂肪族胺類如三甲胺、三乙胺、三 - n - 丙胺、三異
丙胺、三 - n - 丁胺、三異丁胺、三 - sec - 丁胺、三
戊胺、三環戊胺、三己胺、三環己胺、三庚胺、三辛胺、
三壬胺、三癸胺、三月桂胺、三鯨蠟胺、N, N, N',
N' - 四甲基伸甲基二胺、N, N, N', N' - 四甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (30)

伸乙基二胺、N, N, N', N' - 四甲基四伸乙基戊胺等。

混合類如二甲基乙胺、甲基乙基丙胺、苄胺、苄乙胺、苄基二甲胺等。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 - 乙基苯基、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、2 - 硝基苯胺、3 - 硝基苯胺、4 - 硝基苯胺、2, 4 - 二硝基苯胺、2, 6 - 二硝基苯胺、3, 5 - 二硝基苯胺、N, N - 二甲基甲苯胺等）、二苯基（p - 甲苯基）胺、甲基二苯基胺、三苯基胺、伸苯基二胺、萘胺、二胺基萘、吡咯衍生物（例如吡咯、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）、吡啶衍生物、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、咪唑烷衍生物、吡啶衍生物（例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4 - (1 - 丁基戊基) 吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3 - 甲基 - 2 - 苯基吡啶、4 - t e r t - 丁基吡啶、二苯基吡啶、苄基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(31)

二甲氧基吡啶、1-甲基-2-吡啶、4-吡咯烷基吡啶、1-甲基-4-苯基吡啶、2-(1-乙基丙基)吡啶、胺基吡啶、二甲基胺基吡啶等)、噻嗪衍生物、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、吡啶衍生物、異吡啶衍生物、1H-異吡啶衍生物、吡啶滿衍生物、喹啉衍生物(例如喹啉、3-喹啉腈等)、異喹啉衍生物、噻啉衍生物、噻啶衍生物、噻啶啉衍生物、噻啶烷衍生物、噻啶嗪衍生物、噻啶啉衍生物、蝶啶衍生物、吡啶衍生物、菲啶衍生物、吡啶衍生物、吩嗪衍生物、1,10-菲繞啉衍生物、腺嘌呤衍生物、腺苷衍生物、鳥嘌呤衍生物、鳥苷衍生物、尿嘧啶衍生物、尿苷衍生物等。

具有羧基之含氮化合物如胺基安息香酸、吡啶羧酸、胺基酸衍生物(例如煙酸、丙胺酸、精胺酸、天冬胺酸、谷胺酸、甘胺酸、組胺酸、異亮胺酸、甘胺酸、亮胺酸、蛋胺酸、苯基丙胺酸、蘇胺酸、賴胺酸、3-胺基吡嗪-2-羧酸、甲氧基丙胺酸等)等;具有磺醯基之含氮化合物如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、醇性含氮化合物如2-羥基吡啶、胺基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吡啶甲醇水合物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三異丙醇胺、2,2'-亞胺基二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺基-1-丙醇、4-胺基-1-丁醇、4-(2-羥基乙基)嗎啉、

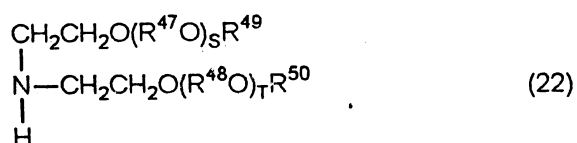
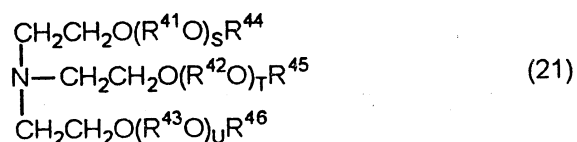
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (32)

2 - (2 - 羥基乙基) 吡啶、1 - (2 - 羥基乙基) 哌嗪、1 - [2 - (2 - 羥基乙氧基) 乙基] 哌嗪、哌啶乙醇、1 - (2 - 羥基乙基) 吡咯烷、1 - (2 - 羥基乙基) - 2 - 吡咯烷酮、3 - 哌啶基 - 1, 2 - 丙二醇、3 - 吡咯烷基 - 1, 2 - 丙二醇、8 - 羥基久洛尼定、3 - 喹吖啶醇、3 - 托品醇、1 - 甲基 - 2 - 吡咯烷乙醇、1 - 氮雜環丙烷乙醇、N - (2 - 羥基乙基) 酞醯亞胺、N - (2 - 羥基乙基) 異煙醯胺等。醯胺衍生物如甲醯胺、N - 甲基甲醯胺、乙醯胺、N - 甲基乙醯胺、N, N - 二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯醯胺等。亞胺衍生物如酞醯亞胺、琥珀亞胺、馬來亞胺等。

又，可添加下列一般式 (2 1) 及 (2 2) 所示鹼性化合物。



(式中， R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{47} 、 R^{48} 各自獨立為直鏈狀、支鏈狀碳數 1 至 20 之伸烷基， R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} 為氫原子、碳數 1 至 20 之烷基或胺基， R^{44} 及 R^{45} 、 R^{45} 及 R^{46} 、 R^{44} 及 R^{46} 、 R^{44} 及 R^{45} 及 R^{46} 、 R^{49} 及 R^{50} 可各自鍵結形成環。S、T、U 各自為 0 至 20 之整數。又，S、T、U = 0 時， R^{44}

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (33)

、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} 不含氫原子)

R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{47} 、 R^{48} 之伸烷基為碳數 1 至 20，又以 1 至 10 為佳，更佳為 1 至 8 者，具體例如伸甲基、伸乙基、 n -伸丙基、異伸丙基、 n -伸丁基、異伸丁基、 n -伸戊基、異伸戊基、伸己基、伸壬基、伸癸基、環伸戊基、環伸乙基等。

R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} 之烷基為碳數 1 至 20，又以碳數 1 至 8 為佳，更佳為碳數 1 至 6 者，又，可為直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基。具體例如甲基、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、月桂基、十三基、環戊基、環己基等。

R^{44} 及 R^{45} 、 R^{45} 及 R^{46} 、 R^{44} 及 R^{46} 、 R^{44} 及 R^{45} 及 R^{46} 、 R^{46} 及 R^{50} 、形成環時，該環之碳數為 1 至 20，又以 1 至 8 為佳，更佳為 1 至 6，又，該環可為支鏈狀碳數 1 至 6，特別佳為 1 至 4 之烷基。

S、T、U 各自為 0 至 20 之整數，又以 1 至 10 為佳，更佳為 1 至 8 之整數。

上述式 (21)、(22) 之化合物具體例如三 { 2 - (甲氧基甲氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - (甲氧基乙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - { (2 - 甲氧基乙氧基) 甲氧基 } 乙基 } 胺、三 { 2 - (2 - 甲氧基乙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - (1 - 甲氧基乙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - (1 - 乙氧基乙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - (1 - 乙氧基丙氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (34)

) 乙基 } 胺、三 { 2 - { (2 - 羥基乙氧基) 乙氧基 } 乙基 } 胺、4, 7, 13, 16, 21, 24 - 六噁 - 1, 10 - 二氮雜二環 [8 . 8 . 8] 廿六烷、4, 7, 13, 18 - 四噁 - 1, 10 - 二氮雜二環 [8 . 5 . 5] 二十烷、1, 4, 10, 13 - 四噁 - 7, 16 - 二氮雜二環十八烷、1 - 氮雜 - 12 - 冠 - 4, 1 - 氮雜 - 15 - 冠 - 5、1 - 氮雜 - 18 - 冠 - 6 等。特別佳為三級胺、苯胺衍生物、吡咯烷衍生物、吡啶衍生物、喹啉衍生物、胺基酸衍生物、具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、亞胺衍生物、三 { 2 - (甲氧基甲氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - (2 - 甲氧基乙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - { (2 - 甲氧基乙氧基) 甲基 } 乙基 } 胺、1 - 氮雜 - 15 - 冠 - 5 等。

又，上述鹼性化合物可單獨或 2 種以上組合使用，其添加量對全體基本樹脂 100 重量單位為 0 . 01 至 2 重量單位，又以 0 . 01 至 1 重量單位為佳。添加量少於 0 . 01 重量單位時將無添加效果，又，超過 2 重量單位時會過度降低靈敏度。

溶解阻止劑如，利用酸作用使對鹼顯像液之溶解性起變化的分子量 3,000 以下化合物，特別佳為

2,500 以下低分子量苯酚或羧酸衍生物的部分或全部受酸不安定取代基取代之化合物。

分子量 2,500 以下之苯酚或羧酸衍生物如 4, 4' - (1 - 甲基亞乙基) 雙酚、[1, 1' - 聯苯 - 4,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (35)

4' - 二醇 } 2, 2' - 伸甲基雙 [4 - 甲基苯酚]、4, 4' - 雙 (4' - 羥基苯基) 戊酸、三 (4 - 羥基苯基) 甲烷、1, 1, 1 - 三 (4' - 羥基苯基) 乙烷、1, 1, 2 - 三 (4' - 羥基苯基) 乙烷、苯酚酞、百里香酚酞、3, 3' - 二氟 [(1, 1' - 聯苯) 4, 4' - 二醇]、3, 3', 5, 5' - 四氟 [(1, 1' - 聯苯) - 4, 4' - 二醇]、4, 4' - [2, 2, 2 - 三氟 - 1 - (三氟甲基) 亞乙基] 雙酚、4, 4' - 伸甲基雙 [2 - 氟苯酚]、2, 2' - 伸甲基雙 [4 - 氟苯酚]、4, 4' - 異亞丙基雙 [2 - 氟苯酚]、環亞己基雙 [2 - 氟苯酚]、4, 4' - [(4 - 氟苯基) 伸甲基] 雙 [2 - 氟苯酚]、4, 4' - 伸甲基雙 [2, 6 - 二氟苯酚]、4, 4' - (4 - 氟苯基) 伸甲基雙 [2, 6 - 二氟苯酚]、2, 6 - 雙 [(2 - 羥基 - 5 - 氟苯基) 甲基] - 4 - 氟苯酚、2, 6 - 雙 [(4 - 羥基 - 3 - 氟苯基) 甲基] - 4 - 氟苯酚、2, 4 - 雙 [(3 - 羥基 - 4 - 羥基苯基) 甲基] - 6 - 甲基苯酚等，酸不安定取代基同 R^{1 3} 之例。

適用之溶解阻止劑如 3, 3', 5, 5' - 四氟 [(1, 1' - 聯苯) - 4, 4' - 二 - t - 丁氧基羰酯]、4, 4' - [2, 2, 2 - 三氟 - 1 - (三氟甲基) 亞乙基] 雙酚 - 4, 4' - 二 - t - 丁氧基羰酯、雙 (4 - (2' - 四氫吡喃基氧基) 苯基) 甲烷、雙 (4 - (2' - 四氫呋喃基氧基) 苯基) 甲烷、雙 (4 - t e r t - 丁氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (36)

基苯基) 甲烷、雙(4-tert-丁氧基羰基氧苯基) 甲烷、雙(4-tert-丁氧基羰基甲基氧苯基) 甲烷、雙(4-1'-乙氧基乙氧基) 苯基) 甲烷、雙(4-(1'-乙氧基丙基氧基) 苯基) 甲烷、2, 2-雙(4'- (2"-四氫吡喃基氧基)) 丙烷、2, 2-雙(4'- (2"-四氫呋喃基氧基) 苯基) 丙烷、2, 2-雙(4'-tert-丁氧基苯基) 丙烷、2, 2-雙(4'-tert-丁氧基羰基氧苯基) 丙烷、2, 2-雙(4-tert-丁氧基羰基甲基氧苯基) 丙烷、2, 2-雙(4'- (1"-乙氧基乙氧基) 苯基) 丙烷、2, 2-雙(4'- (1"-乙氧基丙基氧基) 苯基) 丙烷、4, 4-雙(4'- (2"-四氫吡喃基氧基) 苯基) 戊酸tert-丁酯、4, 4-雙(4'- (2"-四氫呋喃基氧基) 苯基) 戊酸tert-丁酯、4, 4-雙(4'-tert-丁氧基苯基) 戊酸tert-丁酯、4, 4-雙(4-tert-丁氧基羰基氧苯基) 戊酸tert-丁酯、4, 4-雙(4'-tert-丁氧基羰基甲基氧苯基) 戊酸tert-丁酯、4, 4-雙(4'- (1"-乙氧基乙氧基) 苯基) 戊酸tert-丁酯、4, 4-雙(4'- (1"-乙氧基丙基氧基) 苯基) 戊酸tert-丁酯、三(4- (2'-四氫吡喃基氧基) 苯基) 甲烷、三(4- (2'-四氫呋喃基氧基) 苯基) 甲烷、三(4-tert-丁氧基苯基) 甲烷、三(4-tert-丁氧基羰基氧苯基) 甲烷、三(4-tert

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (37)

— 丁氧基羰基氧甲基苯基) 甲烷、三 (4 - (1 ' - 乙氧基乙氧基) 苯基) 甲烷、三 (4 - (1 ' - 乙氧基丙基氧基) 苯基) 甲烷、1, 1, 2 - 三 (4 - (2 " - 四氫吡喃基氧基) 苯基) 乙烷、1, 1, 2 - 三 (4 ' - (2 " - 四氫呋喃基氧基) 苯基) 乙烷、1, 1, 2 - 三 (4 ' - t e r t - 丁氧基苯基) 乙烷、1, 1, 2 - 三 (4 ' - t e r t - 丁氧基羰基氧苯基) 乙烷、1, 1, 2 - 三 (4 ' - t e r t - 丁氧基羰基甲基氧苯基) 乙烷、1, 1, 2 - 三 (4 ' - (1 ' - 乙氧基乙氧基) 苯基) 乙烷、1, 1, 2 - 三 (4 ' - (1 ' - 乙氧基丙基氧基) 苯基) 乙烷、2 - 三氟甲基苯羧酸 - 1, 1 - t - 丁基酯、2 - 三氟甲基環己烷羧酸 - t - 丁基酯、十氫萘 - 2, 6 - 二羧酸 - t - 丁基酯、膽酸 - t - 丁基酯、脫氧膽酸 - t - 丁基酯、金剛烷羧酸 - t - 丁基酯、金剛烷乙酸 - t - 丁基酯、1, 1 ' - 二環己基 - 3, 3 ' , 4, 4 ' - 四羧酸四 - t - 丁基酯等。

本發明之光阻材料中，溶解阻止劑對光阻材料中基本樹脂 100 重量單位之添加量為 20 重量單位以下，又以 15 重量單位以下為佳。若高於 20 重量單位時會因增加低分子量成分而降低光阻材料之耐熱性。

本發明之光阻材料除上述成分外，可添加提升塗布性用之慣用表面活性。該隨意成分之添加量於不妨害本發明之效果下可為一般量。

該表面活性劑較佳為非離子性者，例如過氟烷基聚環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (38)

氧乙烷乙醇、氟化烷基酯、過氟烷基胺氧化物、含氟有機矽氧烷系化合物等。其例如佛拉得「FC-430」、「FC-431」（均為住友3M（股）製）、撒佛隆「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」（均為旭硝子（股）製）、尤尼泰「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（均為泰金工業（股）製）、麥費克「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」（均為大日本油墨工業（股）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（均為信越化學工業（股）製）等。又以佛拉得「FC-430」（住友3M（股）製）、「X-70-093」（信越化學工業（股）製）為佳。

使用本發明之光阻材料形成圖型時，可採用已知之石版印刷技術，例如利用旋轉塗布等方法，以膜厚0.1至1.0 μm 方式將材料塗布於矽回路等基板後，置於熱板上進行60至200℃、10秒至10分鐘，又以80至150℃30秒至5分鐘為佳之預烤。其後將形成目的圖型圖罩置於該光阻膜上，利用波長300nm以下之遠紫外線、激元激光、X線等高能量線或電子線，以曝光量1至200 mJ/cm^2 ，又以10至100 mJ/cm^2 為佳之方式進行照射後，置於熱板上進行60至150℃、10秒至5分鐘，又以80至130℃、30秒至3分鐘之後烘烤（PEB）。接著使用0.1至5%，又以2至

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (39)

3 % 爲佳四甲基銨氫氧化物 (T M A M) 等鹼性水溶液之顯像液，以 10 秒至 3 分鐘，又以 30 秒至 2 分鐘爲佳之浸漬 (dip) 法、攪拌 (puddle) 法、噴霧 (spray) 法等常法進行顯像，而於基板上形成目的圖型。又，本發明材料最適合利用高能量線中 254 至 120 nm 之遠紫外線或激元激光，特別是 193 nm 之 ArF、157 nm 之 F₂、146 nm 之 Kr₂、134 nm 之 KrAr、126 nm 之 Ar₂ 等激元激光、X 線及電子線製作微細圖型。若超出前述上下限時將無法得到目的圖案。

發明效果

本發明之光阻材料能感應高能量線，且對 200 nm 以下，特別是 170 nm 之波長具有優良靈敏度、解像性及耐等離子蝕刻性。因此，本發明能得到特別是對 F₂ 激元激光之曝光波長的吸收量較少之光阻材料，故易形成微細且垂直於基板之圖型，而適用爲超 L S I 製造用微細圖型形成材料。

實施例

下面將以合成例及實施例具體說明本發明，但非限於此例。

[合成例 1] 合成二環 [2 . 2 . 1] 庚 - 5 - 烯 - 2 - 羧酸 2 , 2 , 2 - 三氟乙基酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

繪

五、發明說明 (40)

將二環戊二烯熱分解所得之環戊二烯 62.0 g 放入 500 ml 之三口燒瓶中，並將燒瓶浸泡於水浴中使反應溫度保持於 25℃ 下，再滴入 125.6 g 之丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯。滴下結束後移出水浴，攪拌一夜後減壓下蒸餾所得油狀物質，得 147.2 g 之二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-羧酸 2, 2, 2-三氟乙基酯。收穫率為 82.0%。

〔合成例 2〕合成二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-羧酸 1-乙基環戊基酯

於 1ℓ 之 4 口燒瓶中將 1-乙基環戊醇 75.3 g 溶解於氯甲烷 300 g 中。將燒瓶浸泡於冰浴後，投入丙烯酸氯化物 65.7，及一小杯二甲基胺基吡啶，反應溫度保持於 15℃ 下再滴入 113.4 g 之三乙基胺。滴入結束後移出冰浴，攪拌 3 小時後進一般反應後處理，減壓蒸餾所得油狀物質，得 86.8 g 之丙烯酸 1-乙基環戊酯。收穫率為 78.2%。

其次使用 85.0 g 之丙烯酸 1-乙基環戊酯，以合成例 1 之方法進行反應，得 89.2 g 之二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-羧酸 1-乙基環戊酯。收穫率為 75.3%。

〔合成例 3〕合成單體 1

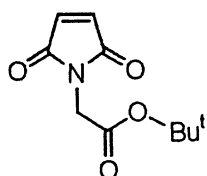
將氫化鈉 22.5 g 投入 1ℓ 之三口燒瓶中，再投入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(41)

二甲基甲醯胺 350 g。將燒瓶浸泡於冰浴中，使反應溫度保持於 0℃ 以下再滴入馬來亞胺 75.5 g。滴入結束後移出冰浴，進行 2 小時熟成後將燒瓶浸泡於水浴，使反應溫度保持於 15℃ 以下再滴入氯乙酸 (tert-丁酯) 123.3 g。滴入結束後移出水浴，攪拌 3 小時後進行一般反應後處理，減壓蒸餾所得油狀物質，得 134.2 g 之下列所示單體 1。收穫率為 81.5%。



單體 1

[合成例 4] 二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-羧酸 2,2,2-三氟乙基酯及二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-羧酸-1-乙基環戊基酯及馬來酸酐之三元共聚合反應。

將二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-羧酸 2,2,2-三氟乙基酯 75 g、二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-羧酸-1-乙基環戊基酯 80 g、馬來酸酐 67 g 及溶劑二噁烷 43 g 投入 1ℓ 之燒瓶中。於氮氣下將該反應容器冷卻至 -70℃ 後，重覆 3 次減壓脫氣、氮氣流動。升溫至室溫後加入聚合引發劑 AIBN 9.0 g，再升溫至 60℃ 反應 15 小時。將該反應溶液沈澱於異丙醇 10ℓ 中，過濾所得白色固體後以 60℃ 進行減壓乾燥，得白色聚合物 173.8 g。

以 ^{13}C 、 ^1H -NMR、GPC 測定所得聚合物，得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (42)

下列分析結果。

共聚合組成比

二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-羧酸 2, 2, 2-三氟乙基酯：二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-羧酸-1-乙基環戊基酯：馬來酸酐 = 25 : 25 : 50

重量平均分子量 (M_w) = 8, 700

分子量分布 (M_w / M_n) = 1.63

〔合成例 5〕二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-羧酸 2, 2, 2-三氟乙基酯及二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-羧酸 1-乙基環戊基酯及 N-甲基馬來亞胺之三元共聚合反應

將二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-羧酸 2, 2, 2-三氟乙基酯 77 g、二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-羧酸 1-乙基環戊基酯 85 g、N-甲基馬來亞胺 70 g 及溶劑二噁烷 43 g 投入 1 ℓ 之燒瓶中。氮氣下將該反應容器冷卻至 -70℃ 後，重覆 3 次減壓脫氣、氮氣流動。升溫至室溫後加入聚合引發劑 AIBN 8.4 g，再升溫至 60℃ 反應 15 小時。將反應溶液沈澱於異丙醇 10 ℓ 中，過濾所得白色固體後，以 60℃ 進行減壓乾燥，得白色聚合物 160.8 g。

✓ 以 ¹³C、¹H-NMR、GPC 測定所得聚合物，得下列分析結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

修

五、發明說明 (43)

共聚合組成比

二環〔 2 . 2 . 1 〕庚 - 5 - 烯 - 2 - 羧酸 2 , 2 ,
2 - 三氟乙基酯 : 二環〔 2 . 2 . 1 〕庚 - 5 - 烯 - 2 -
羧酸 - 1 - 乙基環戊基酯 : N - 甲基馬來亞胺 = 2 5 :
2 5 : 5 0

重量平均分子量 (M_w) = 8 , 4 0 0

分子量分布 (M_w / M_n) = 1 . 5 9

〔合成例 6 〕二環〔 2 . 2 . 1 〕庚 - 5 - 烯 - 2 -
羧酸 2 , 2 , 2 - 三氟乙基酯及單體 1 之二元共聚合反應

將二環〔 2 . 2 . 1 〕庚 - 5 - 烯 - 2 - 羧酸 2 , 2 ,
2 - 三氟乙基酯 1 3 5 . 5 g 及 1 3 0 . 0 g 之上述單
體 1 投入 1 ℓ 燒瓶中，再投入溶劑二噁烷 7 4 g 。氮氣下
將反應容器冷卻至 - 7 0 °C 後，重覆 3 次減壓脫氣、氮氣
流動。升溫至室溫後加入聚合引發劑 A I B N 8 . 1 g
，再升溫 6 0 °C 反應 1 5 小時。將反應溶液沈澱於異丙醇
1 0 ℓ 中，過濾所得白色固體後以 6 0 °C 進行減壓乾燥，
得白色聚合物 2 1 7 . 7 g 。

以 ^{13}C 、 1H - N M R、G P C 測定所得聚合物，得
下列分析結果。

共聚合組成比

二環〔 2 . 2 . 1 〕庚 - 5 - 烯 - 2 - 羧酸 2 , 2 ,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (44)

2 - 三 氟 乙 基 酯 : 單 體 1 = 5 0 : 5 0

重 量 平 均 分 子 量 (M_w) = 9 , 2 0 0

分 子 量 分 布 (M_w / M_n) = 1 . 5 3

[比 較 合 成 例 1] 二 環 [2 . 2 . 1] 庚 - 5 - 烯 - 2 - 羧 酸 - 1 - 乙 基 環 戊 基 酯 及 N - 甲 基 馬 來 亞 胺 之 二 元 共 聚 合 反 應

於 5 0 0 ml 燒 瓶 中 將 二 環 [2 . 2 . 1] 庚 - 5 - 烯 - 2 - 羧 酸 - 1 - 乙 基 環 戊 基 酯 2 5 g 、 N - 甲 基 馬 來 亞 胺 2 2 g 溶 解 於 甲 苯 1 2 0 ml 中 , 充 分 去 除 系 中 氧 後 加 入 引 發 劑 A I B N 0 . 6 6 g , 再 升 溫 至 6 0 °C 進 2 4 小 時 聚 合 反 應 。

爲 了 精 製 所 得 聚 合 物 , 將 反 應 混 合 物 注 入 甲 醇 中 , 使 所 得 聚 合 物 沈 澱 。 重 覆 二 次 將 所 聚 合 物 溶 解 於 丙 酮 後 注 入 甲 醇 5 ℓ 中 使 聚 合 物 沈 澱 之 步 驟 後 , 將 聚 合 物 分 離 乾 燥 。

共 聚 合 組 成 比

二 環 [2 . 2 . 1] 庚 - 5 - 烯 - 2 - 羧 酸 - 1 - 乙 基 環 戊 基 酯 : N - 甲 基 馬 來 亞 胺 = 5 0 : 5 0

重 量 平 均 分 子 量 (M_w) = 9 , 7 0 0

分 子 量 分 布 (M_w / M_n) = 1 . 6 3

[比 較 合 成 例 2] 乙 基 金 剛 烷 甲 基 丙 烯 酸 酯 及 γ 丁 內 酯 甲 基 丙 烯 酸 酯 之 二 元 共 聚 合 反 應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

繪

五、發明說明 (45)

於 500 ml 之燒瓶中將乙基金剛烷甲基丙烯酸酯 20 g、 γ 丁內酯甲基丙烯酸酯 16 g 溶解於甲苯 120 ml 中，充分去除系中氧後加入引發劑 AIBN 0.66 g，再升溫至 60℃ 進行 24 小時聚合反應。

爲了精製所得聚合物，將反應混合物注入甲醇中，使所得聚合物沈澱。重覆二次將所得聚合物溶解於丙酮後注入甲醇 5 l 中使聚合物沈澱之步驟後，將聚合物分離乾燥。

共聚合組成比

乙基金剛烷甲基丙烯酸酯： γ 丁內酯甲基丙烯酸酯 = 50 : 50

重量平均分子量 (Mw) = 10,300

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.73

合成分子量 10,000、分散度 (Mw / Mn)

1.10 之單分散聚羥基苯乙烯之 30% 受四氫吡喃基取代之聚合物，作爲透射率比較例用聚合物 3。以分子量 15,000、分散度 1.7 之聚甲基甲丙烯酸酯作爲比較例用聚合物 4。以間／對比 40 / 60 之分子量 9,000、分散度 2.5 之酚醛清漆聚合物作爲比較例用聚合物 5。

[聚合物透射率測定]

將上述所得聚合物 1 g 充分溶解於丙二醇單甲醚乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

編

五、發明說明 (46)

酸酯 (P G M E A) 1 0 g 中 , 以 0 . 2 μ m 濾器過濾後得聚合物溶液。

將聚合物溶液旋轉塗布於 M g F ₂ 基板上 , 利用熱板以 1 0 0 ℃ 烘烤 9 0 秒後 , 於 M g F ₂ 基板上形成厚 3 0 0 μ m 之聚合物層。利用真空紫外光度計 (日本分光製、V U V 2 0 0 S) 測定 2 4 8 n m 、 1 9 3 n m 、 1 5 7 n m 之透射率。結果如表 1 所示。

聚合物	透射率 2 4 8 n m (%)	透射率 1 9 3 n m (%)	透射率 1 5 7 n m (%)
合成例 4 聚合物	8 8	8 5	3 3
合成例 5 聚合物	8 7	4 2	3 5
合成例 6 聚合物	8 6	4 0	3 8
比較合成例 1 聚合物	8 5	2 6	2 2
比較合成例 2 聚合物	9 2	8 6	1 0
比較例用 3 聚合物	8 5	1	3
比較例用 4 聚合物	9 0	7 0	1
比較例用 5 聚合物	7 0	1	6

[耐 乾 蝕 性 試 驗]

將上述所得聚合物 2 g 充分溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯 1 0 g 中 , 以 0 . 2 μ m 濾器過濾後得聚合物溶液。

將聚合物旋轉塗布於矽回路板上 , 以 1 0 0 ℃ 烘烤 9 0 秒後形成 3 0 0 n m 厚之聚合物膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (47)

接著以下列 2 個條件對形成聚合物膜之回路板進行乾蝕，以求取乾蝕前後聚合物膜之膜厚差及蝕刻後表面粗糙度。結果如表 2、3 所示。

(1) 利用 $\text{CHF}_3 / \text{CF}_4$ 系氣體之蝕刻試驗

使用東京艾洛頓股份公司製乾蝕裝置

TE - 8500P，求取蝕刻前後聚合物膜之膜厚度。又，以 AFM 測定蝕刻後表面粗糙度。

蝕刻條件如下所示。

無液壓力	40 . 0 P a
RF 馬力	1300 W
間隔	9 m m
CHF_3 氣體流量	0 . 03 ℓ / m i n
CF_4 氣體流量	0 . 03 ℓ / m i n
Ar 氣體流量	0 . 10 ℓ / m i n
時間	60 s e c

(2) 利用 $\text{Cl}_2 / \text{BCl}_2$ 系氣體之蝕刻試驗

使用日電阿魯巴股份公司製乾蝕裝置 L - 507D - L，求取蝕刻前後聚合物膜之膜厚差。

蝕刻條件如下所示。

無液壓力	40 . 0 P a
RF 馬力	300 W
間隔	9 m m

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(48)

C l 2 氣體流量	0 . 0 3 ℓ / m i n
B C l 2 氣體流量	0 . 0 3 ℓ / m i n
C H F 3 氣體流量	0 . 1 0 ℓ / m i n
O 2 氣體流量	0 . 0 0 2 ℓ / m i n
時間	6 0 s e c

表 2

聚 合 物	C H F 3 / C F 4 系 氣體蝕刻速度 (n m / 分)	C l 2 / B C l 3 系 氣體蝕刻速度 (n m / 分)
合 成 例 4 聚 合 物	9 9	1 2 0
合 成 例 5 聚 合 物	9 5	1 2 2
合 成 例 6 聚 合 物	9 8	1 2 8
比 較 合 成 例 1 聚 合 物	9 7	1 2 2
比 較 合 成 例 2 聚 合 物	9 0	1 0 5
比 較 例 用 3 聚 合 物	9 0	1 0 3
比 較 例 用 4 聚 合 物	1 8 0	3 5 0
比 較 例 用 5 聚 合 物	8 8	1 0 0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

始

五、發明說明(49)

表 3

聚合物	C H F ₃ / C F ₄ 系氣體蝕刻後表面粗糙度 R m s (n m)
合成例 4 聚合物	3 . 5
合成例 5 聚合物	3 . 8
合成例 6 聚合物	3 . 6
比較合成例 1 聚合物	3 . 6
比較合成例 2 聚合物	1 0 . 8
比較例用 3 聚合物	2 . 2
比較例用 4 聚合物	2 0 . 5
比較例用 5 聚合物	1 . 5

〔光阻調製例〕

依表 4 所示量使用上述聚合物及下列所示成分，並以常法調製光阻液。

將所得光阻液旋轉塗布於矽回路板上具有厚 55 nm 而使 KrF 光 (248 nm) 之反射率為 1% 以下之 DUV-30 (日產化學製) 膜的基板上，利用熱板以 100℃ 烘烤 90 秒後，使光阻膜厚為 300 nm。利用激元激光進階機 (尼康公司、NSR-S202A, NA-0.6、σ0.75、2/3 輪帶照明) 以 Cr 圖罩進行線與空間圖型曝光，曝光後以 110℃ 烘烤 90 秒，再以 2.38% 四甲基銨氫氧化物水溶液進行 60 秒顯像，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 (50)

以下列方法評估所得光阻圖型。結果如表 4 所示。

評估方法：

以能使 $0.20\ \mu\text{m}$ 線與空間以 1 : 1 方式解像之曝光量為最佳曝光量 (E_{op})，即靈敏度 (mJ / cm^2)，評估該曝光量下分離之線與空間的最小線幅，以作為光阻解像度 (μm)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (51)

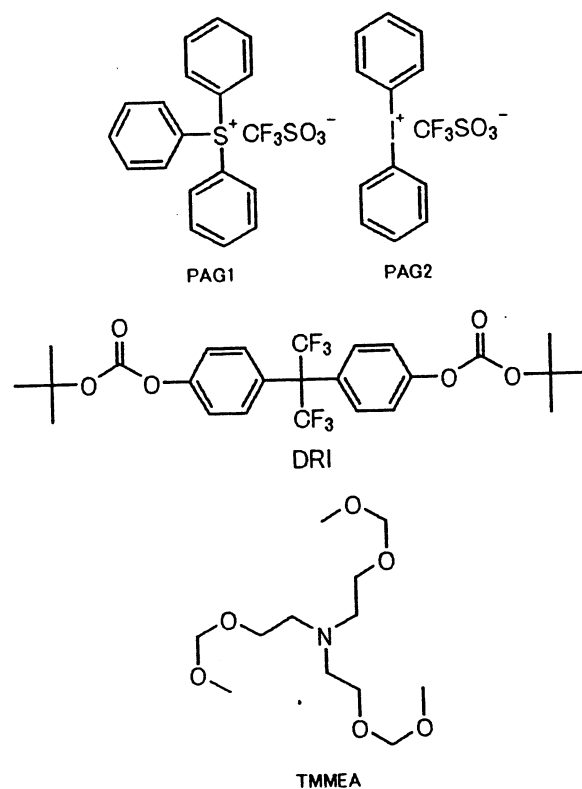
表 4

聚合物 (重量單位)	產酸劑 (重量單位)	鹼性化合物 (重量單位)	溶解阻止劑 (重量單位)	溶劑 (重量單位)	靈敏度 (mJ/cm ²)	解像度 (μ m)
合成例4 (100)	PAG1 (2)	三丁胺 (0.1)	—	PGMEA (1,000)	40	0.18
合成例5 (100)	PAG1 (2)	三丁胺 (0.1)	—	PGMEA (1,000)	40	0.18
合成例6 (100)	PAG1 (2)	三丁胺 (0.1)	—	PGMEA (1,000)	32	0.17
合成例6 (100)	PAG1 (2)	三丁胺 (0.1)	DRI (20)	PGMEA (1,000)	30	0.18
合成例6 (100)	PAG2 (2)	三丁胺 (0.1)	-	PGMEA (1,000)	22	0.17
合成例6 (100)	PAG1 (2)	三乙醇胺 (0.1)	-	PGMEA (1,000)	38	0.17
合成例6 (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.2)	-	PGMEA (1,000)	40	0.17
比較合成例1 (100)	PAG1 (2)	三丁胺 (0.1)	-	PGMEA (1,000)	45	0.18
比較合成例2 (100)	PAG1 (2)	三丁胺 (0.1)	-	PGMEA (1,000)	25	0.16

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (52)



由表 1 至 4 得知，使用本發明之高分子化合物的光阻材料於 F₂ 激元激光 (1 5 7 n m) 左右之波長下具有充分透明性、解像力及靈敏度，又，蝕刻後膜厚差較小且蝕刻後表面粗糙度良好，故具有優良之耐乾蝕性。

公

附件：第 90110022 號專利申請案

中文說明書修正頁

民國 93 年 2 月 4 日 修正

申請日期	90 年 4 月 26 日
案 號	90110022
類 別	C08F 32/00

A4

C4

593376

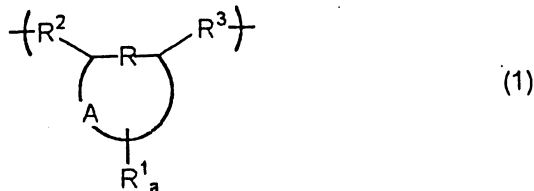
(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	高分子化合物、化學增強型光阻材料與圖型形成方法
	英 文	Polymer, Chemically Amplified Resist Composition and Patterning Process
二、發明 創作人	姓 名	(1) 畠山潤 (2) 渡邊淳 (3) 原田裕次
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一
	住、居所	(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 (1) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 金川千尋

四、中文發明摘要 (發明之名稱：高分子化合物、化學增強型光阻材料) 與圖型形成方法

本發明係有關一種高分子化合物，其特徵為，含有下列一般式 (1) 所示重覆單位，



(式中，A 為碳數 2 至 20 脂肪族或脂環式之 2 價烴基， R^1 為含有至少 1 個以上氟原子之烷基，該烷基可形成為含氧、氮、硫等雜原子之醚、酯、碳酸酯、醇、乙醯氧基或硫酯，a 為 1 至 3 之正數。R 為單鍵、伸甲基、氧原子或硫原子， R^2 、 R^3 為單鍵或伸甲基。)

本發明之光阻材料能感應高能量線，且對 200 nm 以下，特別是 170 nm 以下波長具有優良之靈敏度、解像性及耐等離子蝕刻性。因具有此特性，故本發明之光阻材料可成為，對特別是 F_2 激元激光之曝光波長的吸收性較小之光阻材料，而易形成微細且垂直於基板之圖型，因此適用為超 LSI 製造用微細圖型形成材料。

英文發明摘要 (發明之名稱：Polymer, Chemically Amplified Resist) Composition and Patterning Process

This invention relates to a chemically amplified resist composition suited for micropatterning technology. More particularly, it relates to a polymer useful as a base polymer in such resist compositions, a chemically amplified resist composition comprising the same, and a patterning process using the resist composition.

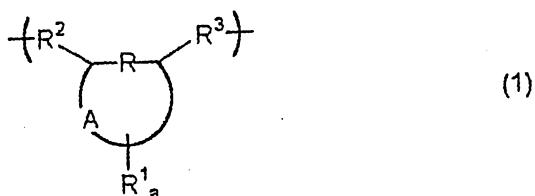
六、申請專利範圍

第 90110022 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 93 年 2 月 4 日修正

1. 一種高分子化合物，其特徵為，含有下列一般式 (1) 所示重覆單位，



(式中，A 為碳數 2 至 20 之脂肪族或脂環式 2 價烴基；
R¹ 為至少含有 1 個以上氟原子之烷基，該烷基可含有氧、氮、硫等雜原子而形成醚、酯、碳酸酯、醇、乙醯氧基或硫酯；a 為 1 至 3 之正數；R 為單鍵、伸甲基、氧原子、NH 基或硫原子；R²、R³ 為單鍵或伸甲基)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之高分子化合物，其尚含有含酸不安定基之重覆單位。

3. 一種化學增強型光阻材料，其特徵為，含有

(A) 如申請第 1 或 2 項之高分子化合物、

(B) 有機溶劑 對聚合物 100 重量份為 0.1 ~ 15 重量份，

(C) 產酸劑 對聚合物 100 重量份為 100 ~ 10,000 重量份。

4. 如申請專利範圍第 3 項之光阻材料，其尚含有鹼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

性化合物。

5 . 如申請專利範圍第3或4項之光阻材料，其尚含有溶解阻止劑。

6 . 一種圖型形成方法，其特徵為，包含（1）將如申請專利範圍第3至5項中任何一項之化學增強型光阻材料塗布於基板上之步驟及，（2）其次於加熱溫度 $40 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間 $10 \sim 400$ 秒下加熱處理後，介由光罩利用波長 180 nm 以下之高能線或電子線進行曝光之步驟及，（3）於必要時使用之加熱處理後，利用顯像液以顯像時間 $5 \sim 200$ 秒進行顯像之步驟。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂