

(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	1998 年 2 月 18 日	10-52760
日本	1997 年 8 月 6 日	9-224389

☒有主張優先權
☒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

五、發明說明(1)

本發明係有關一種適合於製造半導體元件時微細加工所使用之作爲光阻材料之基礎樹脂的聚矽氧化合物，及適合作爲使用以遠紫外線、KrF激元激光(248nm)、ArF激元激光(193nm)、電子線、X線爲曝光光源時之光阻材料，及圖型之形成方法之發明。

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，目前一般所使用之光曝光技術中，由光源之波長所造成之解像度已趨近臨界點。g線(436nm)或i線(365nm)爲光源之光曝光，幾乎已達0.5 μ m之圖型線路之界線，使用此方式所製得之LSI支集積度僅相當於16MbitDRAM。但在試作LSI之時即已達到此一階段，因此開發更細微化之技術爲當務之急。

使圖型細微化之方法，例如於光阻圖型形成之時將使用之曝露光短波長化之方法，係於256Mbit(加工尺寸0.25 μ m以下)DRAM量產之過程中，將曝光光源之i線(365nm)以短波長之KrF激元激光(248nm)取代之方法爲最近積極檢討之方法。但在需要更細微加工技術(加工尺寸0.2 μ m以下)之集積度1G以上DRAM之製造中，則需要更短波長之光源，特別是使用ArF激元激光(193nm)作光蝕刻之方法正在積極地被研究中。

其中使用以ArF激元激光(193nm)爲代表之220nm以下短波長作石版印刷之方法中，爲形成細微

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

線

五、發明說明 (2)

圖型而被要求需具有以往材料所未能達到之特性。因此從伊藤等提出將聚烴苯乙烯之烴基受 t - 丁氧羰基 (t - B o c 基) 保護之稱為 P B O C S T 的樹脂中加入鎢鹽之酸產生劑所製得之增強化學性之正型光阻材料以來，陸續發展出各種高解像度之光阻材料。但這些光阻材料因具有高感度故皆具有高解像度，但在形成具有細微高反差比之圖型時，依此方式所得之圖型不易得到較佳之機械性強度。

又使用上記聚烴苯乙烯作為基礎樹脂時，以其為對遠紫外線、電子線或 X 線具有感度之光阻材料，因此有著許多之研究提案。但，在段差基板上形成具有高反差比之圖型時，相對於 2 層光阻法為較佳之方法而言，上記之基板皆為單層之光阻法所得到之結果，此外，仍存在著基板段差之問題，基板之光反射之問題，不易形成高反差比之圖型等問題，使得目前仍不易到達實用之地步。

又，目前於段差基板上形成高反差比之圖型時，以 2 層光阻法為較佳之方法為公知之事實，2 層光阻膜因以一般鹼性顯像液進行顯像，故必須為具有烴基或羧基等親水性基之高分子聚矽氧化合物。但，高分子聚矽氧化合物直接與烴基鍵結所得之矽烷醇，因具有酸所產生之交聯反應，故不適用作為增強化學性之正型光阻材料使用。

近年來，為解決此些問題之聚矽氧烷光阻材料，有提案對使用安定化之鹼可溶性聚矽氧聚合物之聚烴苯乙烯半氧化物之苯酚性烴基之一部份受 t - 丁氧羰基 (t -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (3)

B o c 基) 保護之化合物作為基礎樹脂使用，並將其與酸產生劑組合使用以作為增強化學性之正型光阻材料使用 (特開平 7 - 1 1 8 6 5 1 號，S P I E v o l . 1 9 5 2 (1 9 9 3) 3 7 7 等) 。

但使用此些聚矽氧烷光阻之聚合物因具有芳香族環，波長 2 2 0 n m 之芳香族化合物具有極強之光吸收能力，因此此些目前所使用之樹脂並不適用 2 2 0 n m 以下之短波波長進行光蝕刻 (因光阻表面吸收了大部分的曝露光，使得到達基版的光線極少而無法形成細微之光阻圖型 [Sasako 等 “ A r F 激元激光石版印刷術 (3) - 光阻評估 - ”，第 3 5 回應用物理學會關係聯合會講稿預稿集，1 P - K 4 (1 9 8 9)) 。

聚矽氧烷光阻材料之基礎樹脂中未具有苯基之例如，特開平 5 - 3 2 3 6 1 1 號公報所舉之內容等，此些基礎聚合物中，對可能產生鹼性顯像之必要性羧基、烴基等親水基作完全之保護，因此欲使曝光部分得以溶解於顯像液中時，則必須分解更多之保護基。也因此，在添加酸產生劑之量愈多時其感度更差。此外，分解許多保護基時可能使膜厚產生變化，或會引起膜內之應力或氣泡之產生，因而並不適用作為高感度、且適合作為細微加工之光阻材料。

本發明鑒於以上各點，以提供一種具有高感度、高解像度，特別是形成一種具高反差比圖型線路之 2 層光阻法之材料以外，亦以提供一種可作為優良耐熱性圖型之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

光阻材料的基礎聚合物之有效的新穎高分子聚矽氧烷化合物，及含有以該化合物作為基礎聚合物之光阻材料及圖型之形成方法為目的。

本發明者們，為達上記之目的經過深入之檢討，以提供一種含有下式(1)所示之重複單位高分子聚矽氧化合物或此高分子聚矽氧化合物中其羧基或羧基及烴基中氫原子之一部份或全部被1種或2種以上之酸不穩定基所取代(即，式(1)所示之高分子聚矽氧化合物中之羧基或羧基及烴基中氫原子受酸不穩定基以0~100莫爾%之比例所取代)之重量平均分子量為1000~50000之不含芳香族之高分子聚矽氧化合物，添加酸產生劑之正型光阻材料，或再添加可因酸產生作用之化合物之負型光阻材料，特別是添加酸產生劑、溶解控制劑所得之光阻材料或再添加鹼性化合物所得之光阻材料，具有較高之光阻溶解反差，特別是可增大曝光後之溶解速度，又若再添加分子內具有 $\equiv C-COOH$ 基之化合物時，可使光阻之

PED安定性提昇，進而改善氮化基板邊緣之捲曲現象，又，若再添加快醇衍生物時，可提高塗佈性，保存之安定性，因此本發明之聚矽氧系光阻材料為具有高透明性，高解像度，曝光寬度，優良之製程適應性等特徵，因此極適合作為有利於精密細微加工之LSI用光阻材料，為本發明之目的。

即，本發明係提供一種下記之高分子聚矽氧化合物即添加其所形成之光阻材料及圖型之形成方法。

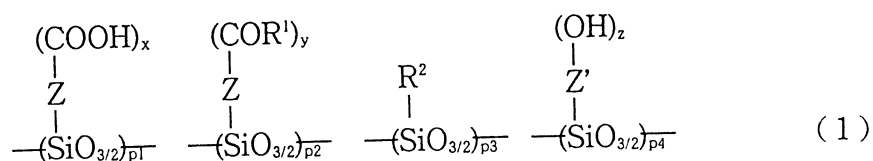
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)

申請項 1：

一種重量平均分子量為 1000 ~ 50000 之高分子聚矽氧化合物，其係含有下式 (1) 所示之重複單位，



[式中，Z 為 2 價 ~ 6 價之碳數 5 ~ 12 之非芳香族系的單環式或多環式烴基或有橋環式烴基，Z' 為 2 價 ~ 6 價之碳數 1 ~ 20 之直鏈或支鏈烴基或碳數 3 ~ 20 之非芳香族系的單環式或多環式烴基或有橋環式烴基，此些基團中，於碳 - 碳鍵結中可夾有氮原子、氧原子或硫原子，碳原子上之氫原子可被鹵原子、烷氧基、硝基、氰基或乙醯基所取代，碳骨架中之伸甲基也可被羰基所取代；

x, y, z 為上記 Z, Z' 之價數，且各自為 1 ~ 5 之整數；

R¹ 為下式 (2 a) 或 (2 b) 之基團，R² 為碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀之未取代或取代之烷基或烯基，或為碳數 5 ~ 12 之非芳香族系之 1 價多環式烴基或有橋環式烴基；



五、發明說明(6)



(式中，R 為氫原子、羥基或碳數 1 ~ 20 之直鏈、支鏈或環狀烷基，R' 為碳數 1 ~ 20 之直鏈、支鏈或環狀伸烷基，此些烷基、伸烷基中，於碳-碳鍵結中可夾有氧原子，又與碳原子鍵結之氫原子中之一部份可被羥基所取代；又，R 與 R' 可相互形成環，形成環時，R 與 R' 各自為碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈伸烷基)

式(1)中，p₁ 為正數，p₂、p₃、p₄ 為 0 或正數，且於 p₁ + p₂ + p₃ + p₄ = 1 中，滿足

$$0 < p_1 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.9$$

$$0 \leq p_2 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.8$$

$$0 \leq p_3 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.7$$

$$0 \leq p_4 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.9$$

之數]。

申請項 2：

一種重量平均分子量為 1000 ~ 50000 之高分子聚矽氧化合物，其中，如申請項 1 記載之式(1)所示具有重複單位之高分子聚矽氧化合物之羧基或羧基及羥基中氫原子之一部份或全部被 1 種或 2 種以上之酸不穩定基所取代。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

申請項3：

如申請項2項記載之高分子聚矽氧化合物，其中酸不穩定基為下式(4)所示基團、下式(5)所示基團、碳數4～20之三級烷基、各烷基碳數為1～6之三烷基甲矽烷基及碳數4～20之羧烷基中所選出之1種或2種以上之基團；



(R^6 、 R^7 為氫原子或碳數1～18之直鏈、支鏈或環狀烷基， R^8 為碳數1～18之可具有雜原子之1價烴基， R^6 與 R^7 、 R^6 與 R^8 或 R^7 與 R^8 可相互形成環，形成環時， R^6 、 R^7 、 R^8 各自為碳數1～18之直鏈、支鏈之伸烷基； R^9 為碳數4～20之三級烷基、各烷基碳數為1～6之三烷基甲矽烷基、碳數4～20之羧烷基或上式(4)所示基團；a為0～6之整數)。

申請項4：

如申請項2或3記載之高分子聚矽氧化合物，其中羧基或羧基及烴基中氫原子之一部份或全部被1種或2種以上之酸不穩定基所取代之上式(1)所示之高分子聚矽氧化合物，所剩餘之羧基及／或烴基之氫原子，以羧基及烴基之氫原子全體之0莫爾%以上50莫爾%以下之比例被

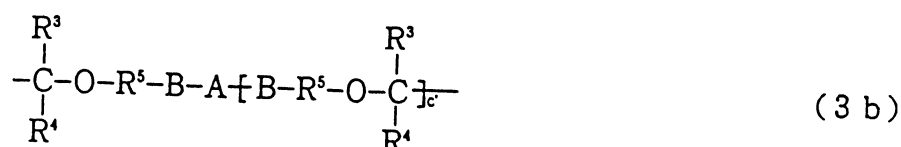
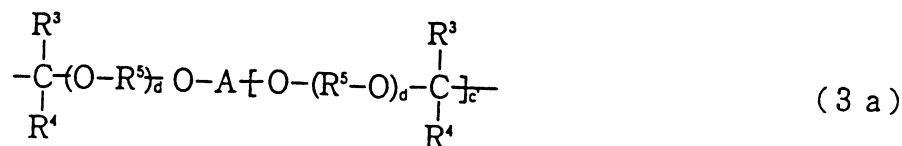
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(8)

下式(3a)或(3b)所示具有C—O—C基之基團所取代，而於分子內及／或分子間形成交聯；



(式中， R^3 、 R^4 為氫原子或碳數1～8之直鏈、支鏈或環狀烷基，或 R^3 與 R^4 可形成環，形成環時， R^3 、 R^4 為碳數1～8之直鏈或支鏈之伸烷基； R^5 為碳數1～10之直鏈、支鏈或環狀之伸烷基；d為0或1～10之整數；A為具有c價之碳數1～50之脂肪族或脂環式飽合烴基、芳香族烴基或雜環基，此些基團中可夾有雜原子，或與碳原子鍵結之氫原子中之一部分可被烴基、羧基、鹽基或氟原子所取代；B為—CO—O—、—NHCO—O—或—NHCONH—；c為2～8、c'為1～7之整數)。

申請項5：

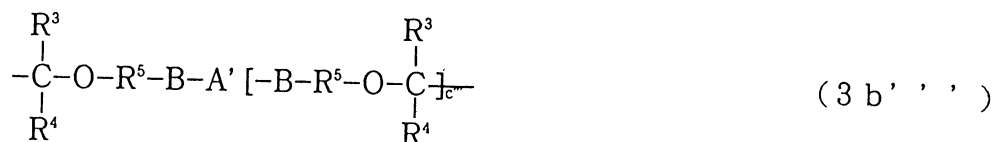
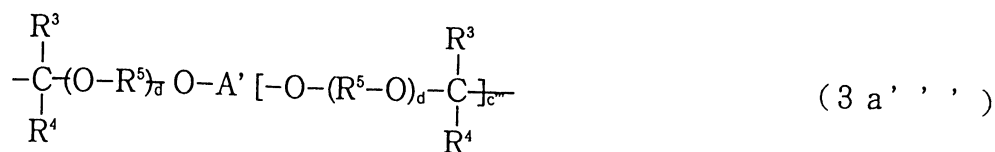
如申請項4記載之高分子聚矽氧化合物，其中具有式(3a)或(3b)所示C—O—C基之交聯基，為下式(3a'')或(3b'')所示基團；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (9)



(式中， R^3 、 R^4 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基，或 R^3 與 R^4 可形成環，形成環時， R^3 、 R^4 為碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈之伸烷基； R^5 為碳數 1 ~ 10 之直鏈、支鏈或環狀之伸烷基；d 為 0 或 1 ~ 5 之整數；

A' 為具有 c'' 價之碳數 1 ~ 20 之直鏈、支鏈或環狀之伸烷基、烷三基、烷四基或碳數 6 ~ 30 之伸芳基，此些基團中可夾有雜原子，或與碳原子鍵結之氫原子中之一部分可被烴基、羧基、醯基或氟原子所取代；B 為 $-\text{C} \text{ O} - \text{O} -$ 、 $-\text{N} \text{ H} \text{ C} \text{ O} - \text{O} -$ 或 $-\text{N} \text{ H} \text{ C} \text{ O} \text{ N} \text{ H} -$ ； c'' 為 2 ~ 4、 c''' 為 1 ~ 3 之整數)。

申請項 6：

一種光阻材料，其係含有申請項 1 至 5 中任 1 項記載之高分子聚矽氧化合物。

申請項 7：

一種光阻材料，其係含有，

(A) 有機溶劑；

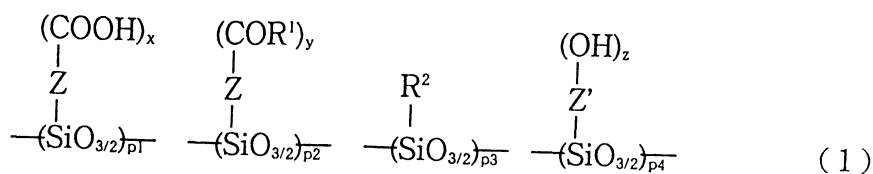
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (10)

(B) 一種重量平均分子量為 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 之高分子聚矽氧化合物，其為含有下式 (1) 所示重複單位之高分子聚矽氧化合物，或其中之羧基或羧基及烴基中氫原子之一部份或全部被 1 種或 2 種以上之酸不穩定基所取代之高分子聚矽氧化合物，



[式中，Z 為 2 價 ~ 6 價之碳數 5 ~ 12 之非芳香族系的單環式或多環式烴基或有橋環式烴基，Z' 為 2 價 ~ 6 價之碳數 1 ~ 20 之直鏈或支鏈烴基或碳數 3 ~ 20 之非芳香族系的單環式或多環式烴基或有橋環式烴基，此些基團中，於碳 - 碳鍵結中可夾有氮原子、氧原子或硫原子，碳原子上之氫原子可被鹵原子、烷氧基、硝基、氰基或乙醯基所取代，碳骨架中之伸甲基也可被羧基所取代；

x, y, z 為上記 Z, Z' 之價數，且各自為 1 ~ 5 之整數；

R¹ 為下式 (2 a) 或 (2 b) 之基團，R² 為碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀之未取代或取代之烷基或烯基，或為碳數 5 ~ 12 之非芳香族系之 1 價多環式烴基或有橋環式烴基；



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

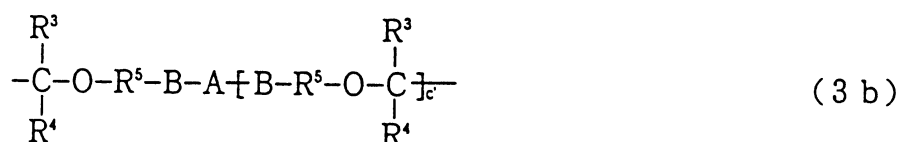
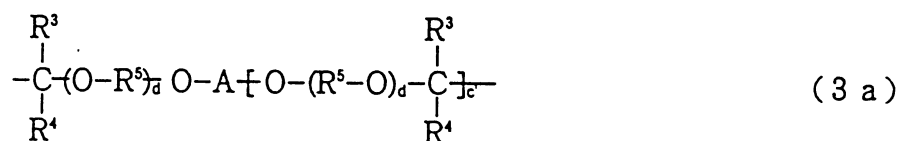
五、發明說明 (11)



(式中，R 為氫原子、羥基或碳數 1 ~ 20 之直鏈、支鏈或環狀烷基，R' 為碳數 1 ~ 20 之直鏈、支鏈或環狀伸烷基，此些烷基、伸烷基中，於碳—碳鍵結中可夾有氧原子，又與碳原子鍵結之氫原子中之一部份可被羥基所取代；又，R 與 R' 可相互形成環，形成環時，R 與 R' 各自為碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈伸烷基)

又，羧基或羧基及羥基中氫原子之一部份被 1 種或 2 種以上之酸不穩定基所部分取代之上式 (1) 所示之高分子聚矽氧化合物後所剩餘之羧基及／或羥基之氫原子，也可以以羧基及羥基之氫原子全體之 0 莫爾% 以上 50 莫爾% 以下之比例被下式 (3a) 或 (3b) 所示具有

C—O—C 基之基團所取代，而於分子內及／或分子間形成交聯；



(式中，R³、R⁴ 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基，或 R³ 與 R⁴ 可形成環，形成環時，R³、R⁴ 為碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈之伸烷基；R⁵ 為碳數 1 ~ 10 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (12)

直鏈、支鏈或環狀之伸烷基；d 為 0 或 1 ~ 10 之整數；
A 為具有 c 價之碳數 1 ~ 50 之脂肪族或脂環式飽合烴基、芳香族烴基或雜環基，此些基團中可夾有雜原子，或與碳原子鍵結之氫原子中之一部分可被烴基、羧基、醯基或氟原子所取代；B 為 $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 或 $-NHCONH-$ ；c 為 2 ~ 8、c' 為 1 ~ 7 之整數）；

(C) 酸產生劑。

申請項 8：

如申請項 7 記載之光阻材料，其可再添加 (D) 溶解控制劑。

申請項 9：

如申請項 7 或 8 記載之光阻材料，其可再添加 (E) 鹼性化合物。

申請項 10：

如申請項 7 至 9 中任一項記載之光阻材料，其可再添加 (F)：分子內具有 $\equiv C-COOH$ 基之化合物。

申請項 11：

如申請項 7 至 10 中任一項記載之光阻材料，其可再添加 (G)：炔醇衍生物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

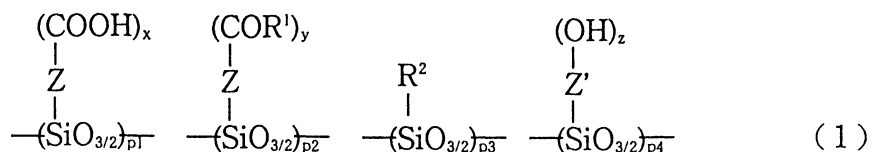
五、發明說明 (13)

申請項 1 2 :

一種光阻材料，其係含有，

(A) 有機溶劑；

(B) 一種重量平均分子量為 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 之高分子聚矽氧化合物，其為含有下式 (1) 所示重複單位之高分子聚矽氧化合物，或其中之羧基或羧基及烴基中氫原子之一部份或全部被 1 種或 2 種以上之酸不穩定基所取代之高分子聚矽氧化合物，



[式中，Z 為 2 價 ~ 6 價之碳數 5 ~ 12 之非芳香族系的單環式或多環式烴基或有橋環式烴基，Z' 為 2 價 ~ 6 價之碳數 1 ~ 20 之直鏈或支鏈烴基或碳數 3 ~ 20 之非芳香族系的單環式或多環式烴基或有橋環式烴基，此些基團中，於碳 - 碳鍵結中可夾有氮原子、氧原子或硫原子，碳原子上之氫原子可被鹵原子、烷氧基、硝基、氰基或乙醯基所取代，碳骨架中之伸甲基也可被羧基所取代；

x, y, z 為上記 Z, Z' 之價數，且各自為 1 ~ 5 之整數；

R¹ 為下式 (2 a) 或 (2 b) 之基團，R² 為碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀之未取代或取代之烷基或烯基，或為碳數 5 ~ 12 之非芳香族系之 1 價多環式烴基或有橋

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

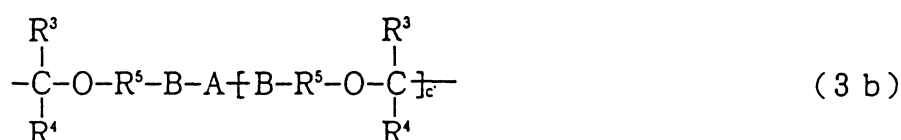
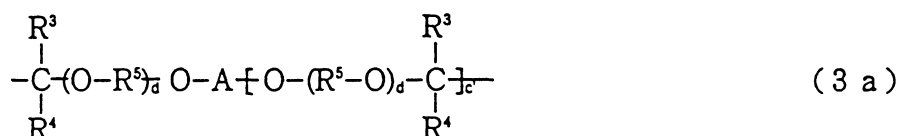
五、發明說明 (14)

環式烴基；



(式中，R 為氫原子、烴基或碳數 1 ~ 20 之直鏈、支鏈或環狀烷基，R' 為碳數 1 ~ 20 之直鏈、支鏈或環狀伸烷基，此些烷基、伸烷基中，於碳—碳鍵結中可夾有氧原子，又與碳原子鍵結之氫原子中之一部份可被烴基所取代；又，R 與 R' 可相互形成環，形成環時，R 與 R' 各自為碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈伸烷基)；

又，羧基或羧基及烴基中氫原子之一部份被 1 種或 2 種以上之酸不穩定基所部分取代之上式 (1) 所示之高分子聚矽氧化合物後所剩餘之羧基及／或烴基之氫原子，也可以以羧基及烴基之氫原子全體之 0 莫爾% 以上 50 莫爾% 以下之比例被下式 (3a) 或 (3b) 所示具有 C—O—C 基之基團所取代，而於分子內及／或分子間形成交聯；



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

(式中， R^3 、 R^4 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基，或 R^3 與 R^4 可形成環，形成環時， R^3 、 R^4 為碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈之伸烷基； R^5 為碳數 1 ~ 10 之直鏈、支鏈或環狀之伸烷基；d 為 0 或 1 ~ 10 之整數；A 為具有 c 價之碳數 1 ~ 50 之脂肪族或脂環式飽合烴基、芳香族烴基或雜環基，此些基團中可夾有雜原子，或與碳原子鍵結之氫原子中之一部分可被烴基、羧基、醯基或氟原子所取代；B 為 $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 或 $-NHCONH-$ ；c 為 2 ~ 8、c' 為 1 ~ 7 之整數)

；

(C) 酸產生劑；

(D) 因酸作用產生交聯之化合物。

申請項 13：

一種圖形之形成方法，其係包含，

(i) 將申請項第 5 至 12 中任 1 項記載之光阻材料塗佈於基板上之步驟，

(i i) 其次於加熱後，藉由光罩以波長 300 nm 以下之高能量線或電子線進行曝光之步驟，

(i i i) 必要時於經加熱處理後，使用顯像液顯像之步驟。

即，本發明者們，除對特開平 6 - 118651 所記載之具有苯基之高分子聚矽氧烷化合物以外，尚對遠紫外線區域之光線具有高透過率、且鹼可溶性基全體皆未受酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (16)

不穩定基所保護，且賦予高解像度之聚合物作深入知檢討，研究。又，未具有苯基之高分子聚矽氧烷化合物，例如特開平 5 - 3 2 3 6 1 1 號公報所記載之具有乙基羧基之高分子聚矽氧烷聚合物，依其合成方法，係將具有氫原子之聚矽氧烷與甲基丙烯酸等不飽和羧酸反應，使其於不飽和羧酸之 α 位產生附加反應，因而極不易得到例示般之高分子聚矽氧烷聚合物。又，與高分子化合物進行矽氫化反應時，不但不易進行定量，且不亦以安定之方式供應高分子聚矽氧烷，此外，其光阻之品質也不易管理。

相對於此些高分子化合物，本發明前述之使用未具有芳香基環之高分子聚矽氧烷化合物中羧基之一部份被酸不穩定基導入之高分子聚矽氧烷化合物之光阻材料，以具有對 220 nm 以下之短波長光具有極高之透明性，而可於曝露光中形成圖型，進而完成本發明。

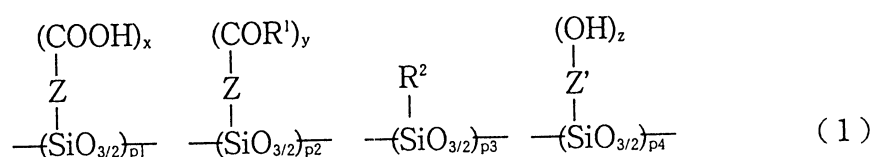
又，使用羧基與烯醚化合物及／或鹵化烷醚化合物反應所得具有 C - O - C 基之交聯基於分子內及／或分子間形成交聯之高分子聚矽氧烷聚合物作為光阻材料時，可發揮少量交聯即可具有溶解阻礙性，且可因交聯使分子量增加而提高耐熱性。此外，曝光後較曝光前之交聯基易產生脫離，使聚合物變小，而可提高光阻膜之溶解反差，因而具有高感度及高解像度。且因可減少表面難溶層之產生及邊緣捲曲等問題，故對圖型之尺寸控制、圖型之形狀控制等皆可作任意之組合搭配，而為一種具有優良製程控制性之光阻材料，進而達成本發明之目的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

以下將對本發明作更詳細之敘述，即，本發明之新穎高分子聚矽氧烷化合物為具有下式 (1) 所示重複單位之高分子聚矽氧烷聚合物，且必要時可導入酸不穩定基及／或交聯基。



其中，Z 為 2 價～6 價之碳數 5～12 之非芳香族係之單環或多環烴基或有橋環烴基，具體之例示如以下所列舉之烴基，但並非僅限定於此一內容。即，此烴基為環戊二基、環己二基、環庚二基、環戊三基、環己三基、環庚三基、環己四基、環己五基、環己六基、環辛二基、環壬二基、環癸二基、環辛三基、環壬三基、環癸三基、蒎烷二基、異蒎烷二基、蒎烷三基、異蒎烷三基、金剛烷二基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸二基、金剛烷三基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸三基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸亞甲基二基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸亞甲基三基、三環〔4，4，0，1^{2,5}，0^{7,10}〕癸二基、四環〔4，4，0，1^{2,5}，0^{2,10}〕癸三基等等。

Z' 為 2 價～6 價之碳數 1～20 之直鏈或支鏈烴基或碳數 3～20 之非芳香族系的單環式或多環式烴基或有橋環式烴基，此些基團中，於碳－碳鍵結中可夾有氮原子、氧原子或硫原子，碳原子上之氫原子可被鹵原子、烷氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

基、硝基、氰基或乙醯基所取代，且碳骨架中之伸甲基可被羰基所取代。

其中，2價～6價之碳數1～20之直鏈或支鏈烴基為烷基或烯基，其係隨著價數M而改變，將價數M減去1所得之數（M－1之數）為與碳原子鍵結之氫原子解離之數目，例如二價時可為伸烷基或伸烯基等。其中碳數為1之烴基之最大價數為4，碳數為2之不飽和烴基之最大價數為4。

碳－碳鍵結中可夾有氮原子之情形，例如， $-C-NH-C-$ 之方式，氧原子或硫原子之情形時，例如， $-C-O-C-$ ， $-C-S-C-$ 等方式。

取代碳原子上之氫原子之鹵原子，例如，F、Cl、Br等，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1～6之烷氧基為佳。碳骨架中之伸甲基可被羰基所取代之情形為，例如， $-CH_2-\underline{CH_2}-CH_2-$ 或 $-CH_2-\underline{C(=O)}-CH_2-$ 等。

具體而言，Z'為伸甲基、伸乙基、丙二基、丁二基、戊二基、己二基、庚二基、辛二基、壬二基、癸二基、異丙二基、異丁二基、sec－丁二基、tert－丁三基、異戊二基、新戊二基、乙烯基、芳基、丙烯二基、丁烯二基、戊烯二基、環戊烷二基、環戊烯二基、環己烷二基、環己烯二基、環庚烷二基、環戊烷三基、環己烷三基、環庚烷三基、環己烷四基、環己烷五基、環己烷六基、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (19)

環辛烷二基、環壬烷二基、環癸烷二基、環辛烷三基、環壬烷三基、環癸烷三基、環戊伸甲基二基、環己伸甲基二基、環己烷-4,4-二伸甲基三基、菠烷二基、異菠烷二基、菠烷三基、異菠烷三基、菠烷-5,5-二伸甲基三基、金剛烷二基、金剛烷伸甲基二基、金剛烷三基、金剛烷伸甲基三基、三環〔5,2,1,0^{2,6}〕癸二基、三環〔5,2,1,0^{2,6}〕癸三基、三環〔5,2,1,0^{2,6}〕癸亞甲基二基、三環〔5,2,1,0^{2,6}〕癸亞甲基三基、三環〔4,4,0,1^{2,5},0^{7,10}〕癸二基、四環〔4,4,0,1^{2,5},0^{2,10}〕癸三基等等。

X、Y、Z 依上述 Z、Z' 之價數，各自為 1~5 之整數，較佳為 1~3，更佳為 1 或 2 之整數。

R¹ 為下式 (2a) (2b) 所示基團。



(式中，R 為氫原子、羥基或碳數 1~20，較佳為 1~10，更佳為 1~6 之直鏈、支鏈或環狀烷基，R' 為碳數 1~20，較佳為 1~10，更佳為 1~6 之直鏈、支鏈或環狀伸烷基，此些烷基、伸烷基中，於碳-碳鍵結中可夾有氧原子，又與碳原子鍵結之氫原子中之一部份可被

一請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

經基所取代；又，R 與 R' 可相互形成環，形成環時，R 與 R' 各自為碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈伸烷基)

上記烷基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、t e r t - 丁基、戊基、環戊基、己基、環己基、辛基、癸基、肉荳蔻基等，上記伸烷基，例如伸甲基、伸乙基、伸丙基、異丙基、伸丁基、異伸丁基、伸戊基、環伸己基、伸辛基等等。

上記式 (2 a)、(2 b) 基團之具體例示如下記基團，但並非限制於此些基團。

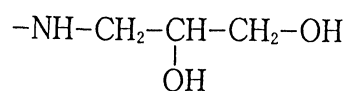
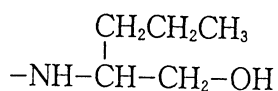
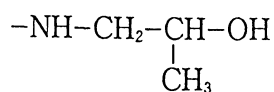
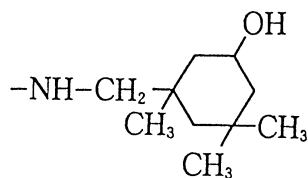
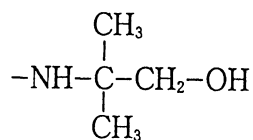
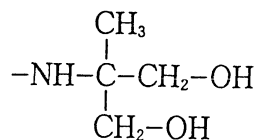
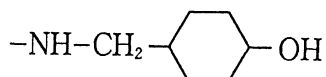
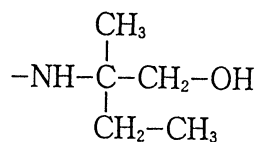
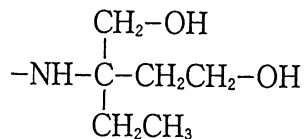
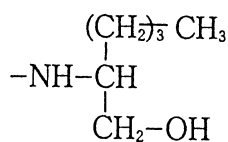
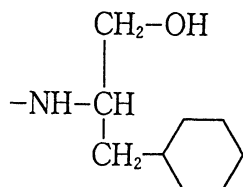
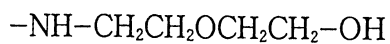
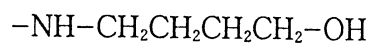
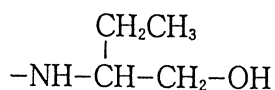
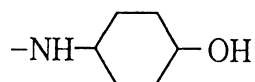
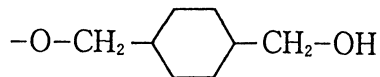
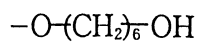
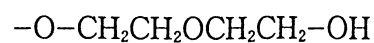
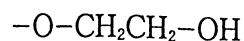
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

又上記式 (1) 中， R^2 為碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀之未取代或取代之烷基或烯基，或為碳數 5 ~ 12 之非芳香族系之 1 價多環式烴基或有橋環式烴基。

其中，碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀之未取代烷基或烯基為，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、環戊基、環己基、乙烯基、芳基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、環己烯基等。取代烷基或烯基為，例如此些未取代之烷基或烯基中氫原子之一部分或全部被例如氰基、硝基、碳數 1 ~ 5 之烷氧基等所取代。又，碳數 5 ~ 12 之非芳香族系之 1 價多環式烴基或有橋環式烴基例如，環戊基、環戊烯基、環己基、環己烯基、環庚基、環庚烯基、環辛基、環壬基、環癸基、蒾烷基、蒾烷烯基、異蒾烷基、金剛烷基、金剛烷伸甲基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸烯基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸亞甲基、四環〔4，4，0，1^{2,5}，0^{7,10}〕十二烷基、四環〔4，4，0，1^{2,5}，0^{2,10}〕十二烯基等等。

又上記式 (1) 中， p_1 為正數， p_2 、 p_3 、 p_4 為 0 或正數，且為滿足 $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 1$ 之數，即， p_1 、 p_2 、 p_3 、 p_4 為本發明化合物之 p_1 的重複單位， p_2 的重複單位， p_3 的重複單位， p_4 的重複單位之比例， $0 \leq p_3 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.7$ ，較佳為 $0 \leq p_3 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4)$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

) ≤ 0.6 ，更佳為 $0 \leq p_3 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.5$ ，超過 0.7 則成鹼不溶性，而不適合作為光阻用之基礎聚合物。又 $p_3 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4)$ 值過低時則耐熱性不佳。

又， $0 < p_1 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.9$ 、較佳為 $0.1 < p_1 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.85$ ，更佳為 $0.2 \leq p_1 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.8$ ； $0 \leq p_2 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.8$ ，較佳為 $0 \leq p_2 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.6$ ，更佳為 $0 \leq p_2 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.5$ ； $0 \leq p_4 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.9$ ，較佳為 $0 \leq p_4 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.9$ ，更佳為 $0.1 \leq p_4 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.85$ ，最佳為 $0.2 \leq p_4 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.8$ 。又， p_1 為 0 時，鹼溶解速度之反差變小，而使解像性惡化。又超過 0.9 時，會使對鹼之溶解性消失，而於鹼顯像中會引起膜厚變化，或膜內應力或氣泡之產生等現象，使親水性基減少而降低與基板之密著性。

本發明之高分子聚矽氧化合物，係含有上記式 (1) 所示重複單位之高分子聚矽氧化合物或此高分子聚矽氧化合物之羧基或羧基及烴基中氫原子之一部份或全部被 1 種或 2 種以上之酸不穩定基及／或交聯基所取代之一種重量平均分子量為 $1000 \sim 50000$ 之高分子聚矽氧化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

物。即，式 (1) 之高分子聚矽氧化合物之羧基或羧基及
 烴基中氫原子之 0 ~ 1 0 0 莫爾 % 被 1 種或 2 種以上之酸
 不穩定基所取代之化合物。

其中，酸不穩定基可作數種選擇，其中又以於下記式
 (4) 所示基團，下記式 (5) 所示基團，碳數 4 ~ 2 0
 之三級烷基，各烷基之碳數為 1 ~ 6 之三烷基甲矽烷基及
 碳數 4 ~ 2 0 之羧烷基中所選出之一種或二種以上為佳。



其中， R^6 、 R^7 為氫原子或碳數 1 ~ 1 8，較佳為 1 ~ 6，
 更佳為 1 ~ 5 之直鏈、支鏈或環狀烷基， R^8 為碳數 1 ~
 1 8，較佳為 1 ~ 1 0，更佳為 1 ~ 8 之可具有氧原子等
 雜原子之 1 價烴基， R^6 與 R^7 、 R^6 與 R^8 、 R^7 與 R^8 可
 相互形成環，形成環時， R^6 、 R^7 、 R^8 各自為碳數 1 ~
 1 8，較佳為 1 ~ 1 0，更佳為 1 ~ 8 之直鏈、支鏈之伸
 烷基； R^9 為碳數 4 ~ 2 0，較佳為 4 ~ 1 5，更佳為 4 ~
 1 0 之三級烷基、各烷基碳數各自為 1 ~ 6 之三烷基甲矽
 烷基、碳數 4 ~ 2 0，較佳為 4 ~ 1 5，更佳為 4 ~ 1 0
 之羧烷基或上式 (4) 所示基團；a 為 0 ~ 6 之整數。

R^6 、 R^7 之碳數 1 ~ 1 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基，
 係與 R 所說明之內容相同。

R^8 可為直鏈、支鏈或環狀烷基、苯基、p - 甲苯基、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

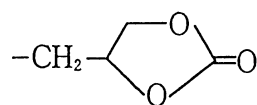
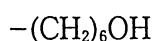
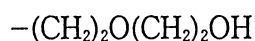
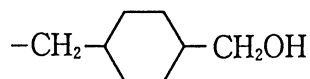
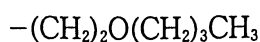
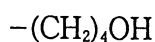
裝

訂

線

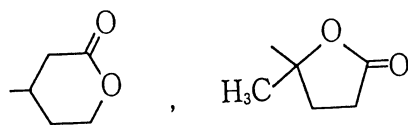
五、發明說明 (25)

p - 乙苯基、或 p - 甲氧苯基等烷氧基取代之苯基等，之未取代或取代之芳基、苄基、苯乙基等芳烷基或，此些基團中具有氧原子，或與碳鍵結之氫原子被烴基所取代，或以二個氫原子取代氧原子而成為羰基之下式所示之烷基等。



又， R^9 之碳數 4 ~ 20 之三級烷基，例如，tert - 丁基、1 - 甲基環己基、2 - (2 - 甲基) 金剛烷基、tert - 戊基等。

各烷基碳數為 1 ~ 6 之三烷基甲矽烷基，例如，三甲基甲矽烷基、三乙基矽烷基、二甲基 - tert - 丁基等，碳數 4 ~ 20 之羰烷基則例如 3 - 羰環己基、下記式所示之基團。



上記式 (4) 所示酸不穩定基，具體而言，例如 1 - 甲氧乙基、1 - 乙氧乙基、1 - n - 丙氧乙基、1 - 異丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

氧乙基、1-n-丁氧乙基、1-異丁氧乙基、1-sec-丁氧乙基、1-tert-丁氧乙基、1-tert-戊氧乙基、1-乙氧基-n-丙基、1-環己氧乙基、甲氧丙基、乙氧丙基、1-甲氧基-1-甲基-乙基、1-乙氧基-1-甲基-乙基等直鏈或支鏈狀縮醛基，四氫呋喃、四氫吡喃等環狀縮醛基等，較佳為乙氧乙基、丁氧乙基、乙氧丙基等。又，上述式(5)之酸不穩定基例如，tert-丁氧羰基、tert-丁氧羰甲基、tert-戊氧羰基、tert-戊氧羰甲基、1-乙氧乙氧基羰甲基、2-四氫吡喃基氧羰甲基、2-四氫呋喃基氧羰甲基等。

上述酸不穩定基之導入率，在使用上式(1)之高分子聚矽氧化合物作為正型光阻材料之基礎樹脂時，對羧酸基之氫原子全體為0莫爾%以上，100莫爾%以下，更佳為20~98莫爾%，最佳為30~95莫爾%。又以對烴基之氫原子全體為0~100莫爾%，更佳為0~80莫爾%，最佳為0~60莫爾%。羧基中氫原子若未受酸不穩定基取代時（對羧基中之氫原子而言，酸不穩定基之導入率為0莫爾%），鹼溶解速度之反差變小而使解像度惡化。

又，使用上式(1)之高分子聚矽氧化合物作為正型光阻材料之基礎樹脂時，其酸不穩定基之導入率，對羧酸基之氫原子全體為0~90莫爾%，更佳為0~80莫爾%，最佳為0~70莫爾%。又，對烴基之氫原子全體為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

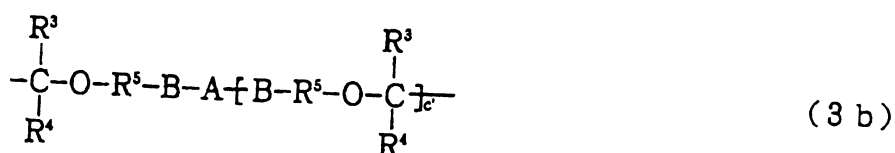
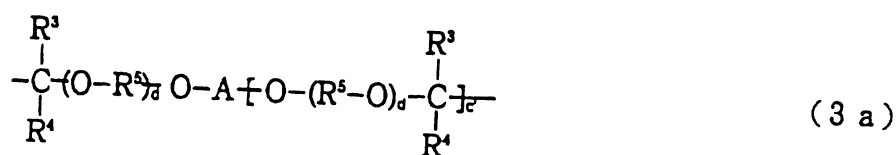
訂

錄

五、發明說明 (27)

0 ~ 70 莫爾% , 更佳為 0 ~ 60 莫爾% , 最佳為 0 ~ 50 莫爾% 。

又, 本發明之高分子聚矽氧化合物, 其羧基或羧基及烴基中氫原子之一部份或全部被 1 種或 2 種以上之酸不穩定基以 0 ~ 100 莫爾% 之比例取代後之上式 (1) 所示之高分子聚矽氧化合物中所剩餘之羧基及 / 或烴基之氫原子, 也可以以羧基及烴基之氫原子全體之 0 莫爾% 以上 50 莫爾% 以下, 更佳為 0.2 ~ 40 莫爾% , 最佳為 0.25 ~ 30 莫爾% 之比例被下式 (3 a) 或 (3 b) 所示具有 C - O - C 基之基團所取代, 而於分子內及 / 或分子間形成交聯;



(式中, R^3 、 R^4 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基, 或 R^3 與 R^4 可形成環, 形成環時, R^3 、 R^4 為碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈之伸烷基; R^5 為碳數 1 ~ 10 之直鏈、支鏈或環狀之伸烷基; d 為 0 或 1 ~ 10 之整數; A 為具有 c 價之碳數 1 ~ 50 之脂肪族或脂環式飽合烴基、芳香族烴基或雜環基, 此些基團中可夾有雜原子, 或與碳原子鍵結之氫原子中之一部分可被烴基、羧基、醯基或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

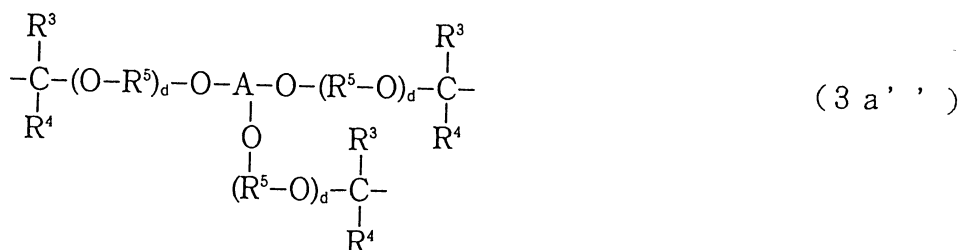
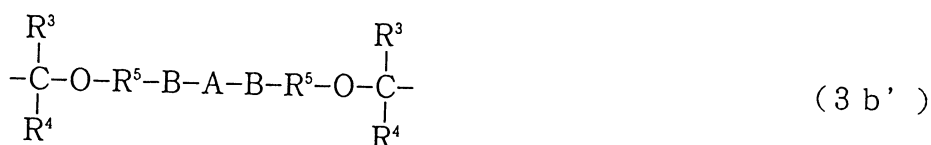
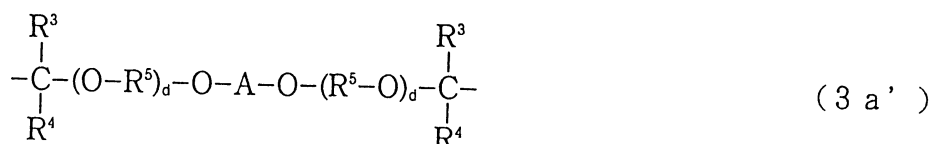
錄

五、發明說明 (28)

氟原子所取代；B 爲 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 或 $-\text{NHCONH}-$ ；c 爲 2 ~ 8、c' 爲 1 ~ 7 之整數)

其中，碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基之內容則具有與上述內容相同之例示。R⁵ 爲碳數 1 ~ 10 之直鏈、支鏈或環狀之伸烷基，例如，伸甲基、伸乙基、伸丙基、異伸丙基、n-伸丁基、異伸丁基、環戊亞基、環己亞基等。A 之具體例將於以下敘述。此交聯基之 (3 a)、(3 b) 係由後述之烯醚化合物，鹵化烷醚化合物所產生。

交聯基，可由上記 (3 a)、(3 b) 之 c' 之值了解，其並不限定於 2 價，亦可爲 3 價 ~ 8 價。例如 2 價之交聯基如下記之 (3 a')、(3 b')，3 價之交聯基如下記之 (3 a' ')、(3 b' ') 等等。



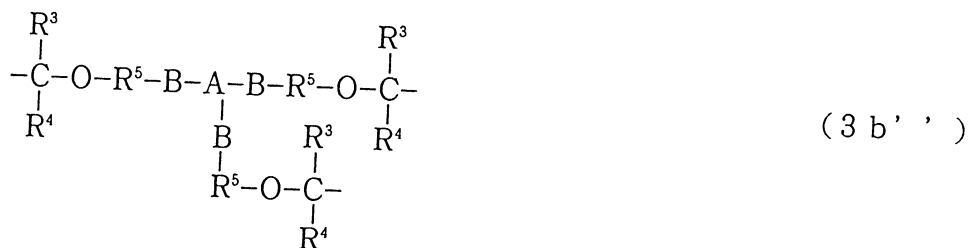
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

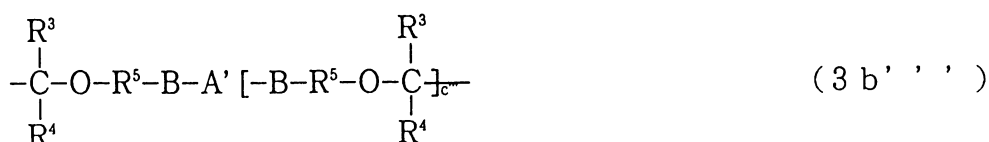
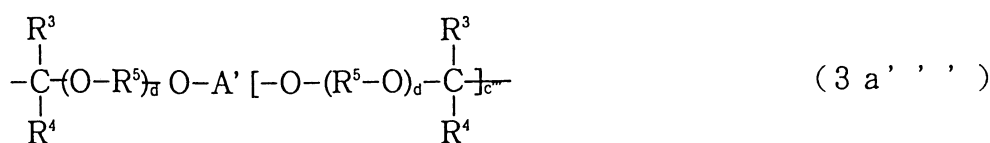
訂

線

五、發明說明 (29)



又，其中較佳之交聯基如下記之 (3 a' ' ') 或 (3 b' ' ') 。



(式中， R^3 、 R^4 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基，又， R^3 與 R^4 可形成環，形成環時， R^3 、 R^4 為碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈之伸烷基； R^5 為碳數 1 ~ 10 之直鏈、支鏈或環狀之伸烷基；d 為 0 或 1 ~ 5 之整數； A' 為具有 c' 價之碳數 1 ~ 20 之直鏈、支鏈或環狀伸烷基、烷三基、烷四基或碳數 6 ~ 30 之伸芳基，此些基團中可夾有雜原子，或與碳原子鍵結之氫原子中之一部分可被烴基、羧基、鹽基或氟原子所取代；B 為 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 或 $-\text{NHCONH}-$ ； c' 為 2 ~ 4、 c'' 為 1 ~ 3 之整數)

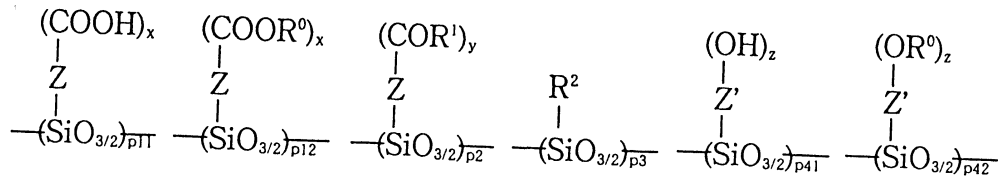
本發明之高分子聚矽氧化合物，以具有下式 (1 a) 所示重複單位者為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明 (30)



(1 a)

式中， R^0 為上述之酸不穩定基。且於 $p_{11} + p_{12} = p_1$ 中， $p_{11} \geq 0$ ， $p_{12} > 0$ ，較佳為 $0 < p_{12} / p_1 \leq 1$ ，更佳為 $0.2 < p_{12} / p_1 \leq 0.98$ ，最佳為 $0.3 < p_{12} / p_1 \leq 0.95$ 。又， $p_{41} + p_{42} = p_4$ ，且 $p_{41} > 0$ ， $p_{42} \geq 0$ 。此時，以 $0 < (p_{12} + p_{42}) / (p_1 + p_4) \leq 1$ 為佳，以 $0.05 \leq (p_{12} + p_{42}) / (p_1 + p_4) \leq 0.9$ 為更佳，以 $0.1 \leq (p_{12} + p_{42}) / (p_1 + p_4) \leq 0.8$ 為最佳。又， Z ， Z' ， x ， y ， z ， R^1 ， R^2 ， p^1 ， p^2 ， p^3 ， p^4 則與上記內容相同。

又，本發明之具有 $C-O-C$ 基交聯基之高分子聚矽氧化合物之例示為，下式 (1 b) ~ (1 e) 所示之化合物。又，下記例示為 x ， y ， z 各自為 1 之例，又下式 (1 b)、(1 d) 所示化合物為分子間鍵結，式 (1 c)、(1 e) 所示化合物為非子內鍵結之狀態，但本發明並不受下記例示所限制。

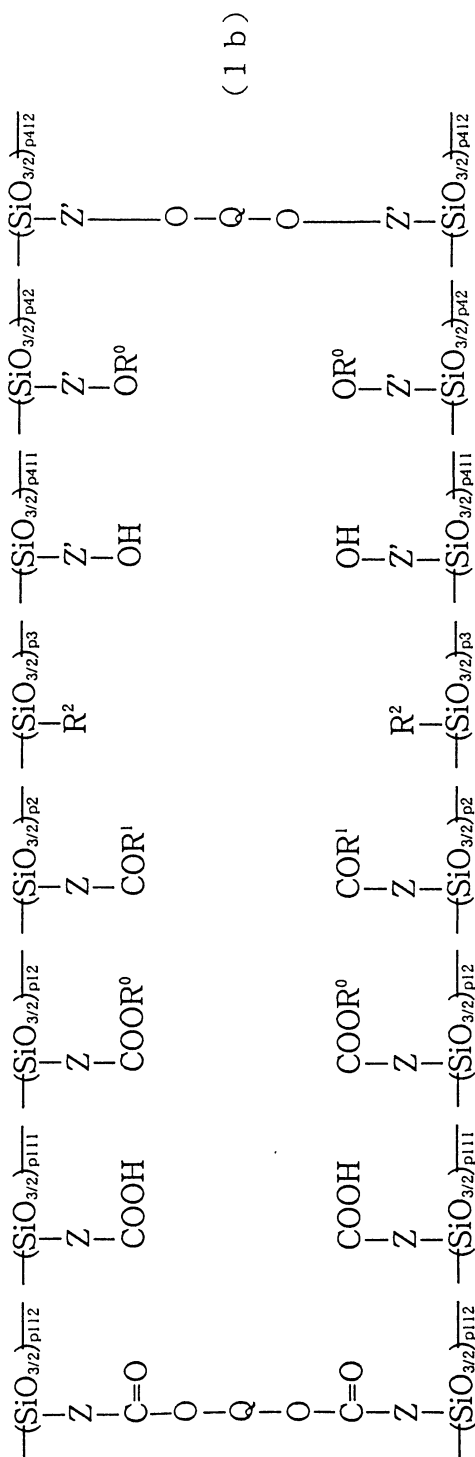
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

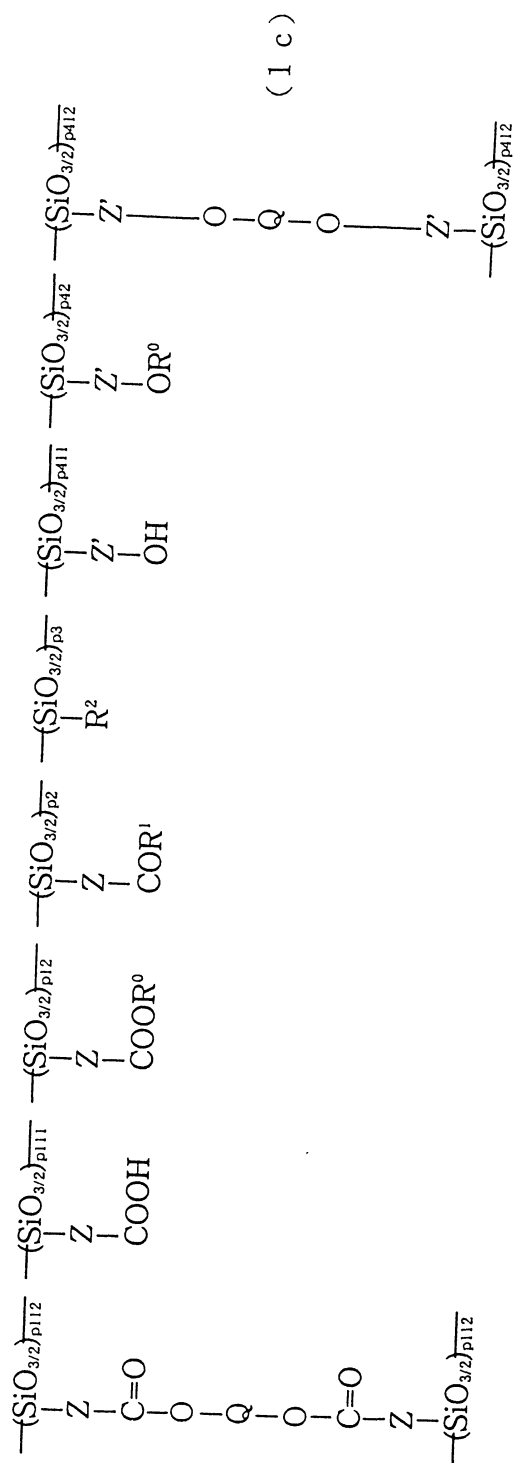
訂

錄

五、發明說明 (31)



五、發明說明 (32)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

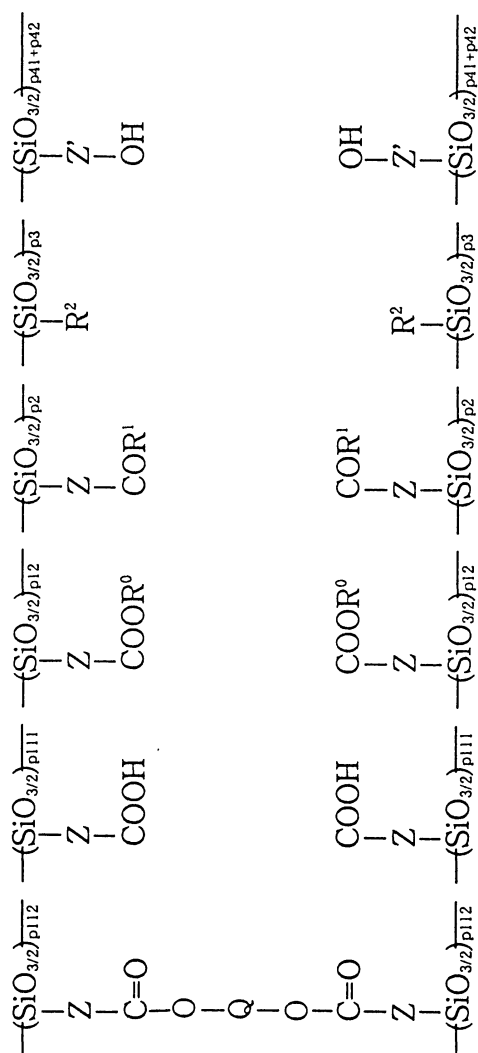
裝

訂

線

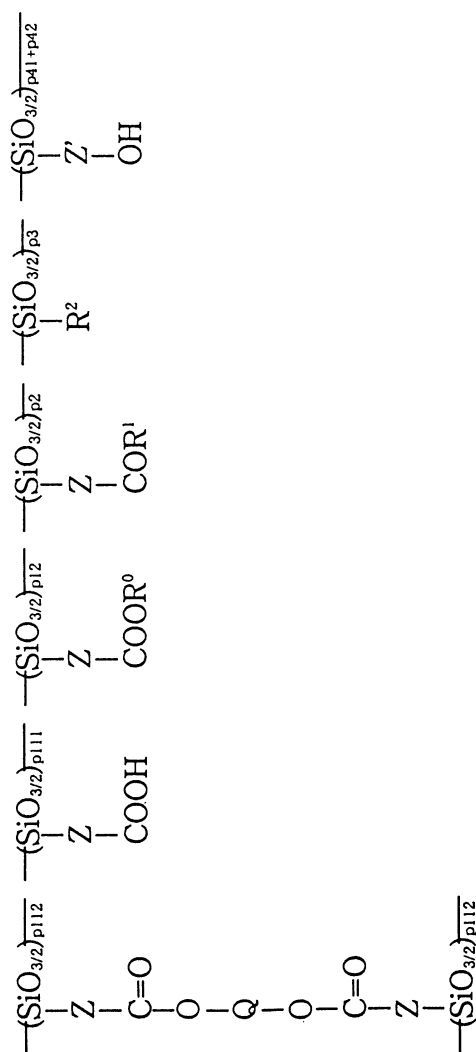
五、發明說明 (33)

(1 d)



五、發明說明 (34)

(1 e)



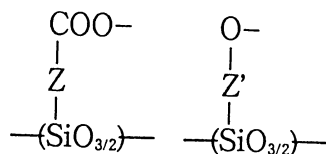
上式中，Q 為具有 C - O - C 基之交聯基，典型之例示如上式之 (3 a) 或 (3 b) 所示交聯基，特別是 (3 a ')、(3 b ') 或 (3 a ' ')、(3 b ' ')，較佳為 (3 a ' ' ') 或 (3 b ' ' ') 所示交聯基等等。其中，於上式中交聯基為 3 價以上之情形係由 3 個以上下記單體與 Q 鍵結所得之化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (35)



其中，上式 (1 b) ~ (1 e) 中， $p_{111} + p_{112} = p_{11}$ ， $p_{411} + p_{412} = p_{41}$ ， $0 \leq p_{112} / p_{11} \leq 0.5$ ， $0 \leq p_{412} / p_{41} \leq 0.5$ ， $0 \leq (p_{112} + p_{412}) / (p_{11} + p_{41}) \leq 0.5$ 為佳，以 $0.002 \leq p_{112} / p_{11} \leq 0.5$ ， $0 \leq p_{412} / p_{41} \leq 0.4$ ， $0.001 \leq (p_{112} + p_{412}) / (p_{11} + p_{41}) \leq 0.45$ 為更佳，以 $0.0025 \leq p_{112} / p_{11} \leq 0.4$ ， $0 \leq p_{412} / p_{41} \leq 0.3$ ， $0.001 \leq (p_{112} + p_{412}) / (p_{11} + p_{41}) \leq 0.4$ 為最佳。又， $(p_{12} + p_{112} + p_{42} + p_{412}) / (p_{11} + p_{41})$ 之值超過 0 且小於 1，更佳為 0.05 ~ 0.9，最佳為 0.1 ~ 0.8。

又，具有 C - O - C 基交聯基之比例若為 0 莫爾 % 時，鹼溶解速度之反差將變小，而無法顯現出交聯基之長處，使解像度降低，又過多時產生過多交聯，使得交聯過多產生膠化，會使對鹼之溶解性消失，而於鹼顯像中會引起膜厚變化，或膜內應力或氣泡之產生等現象，使親水性基減少而降低與基板之密著性。

又，酸不穩定基之比例若為 0 莫爾 % 時，鹼溶解速度之反差將變小，使解像度降低。又過多時，會使對鹼之溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

線

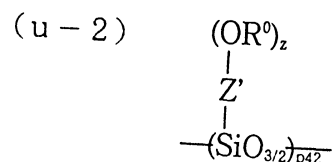
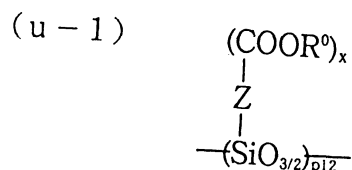
五、發明說明 (36)

解性消失，而於鹼顯像中會降低與顯像液之親和性，而造成解像性惡化。

又，具有 C - O - C 基交聯基與酸不穩定基之值若在上記範圍中作適當之選擇，可對圖型尺寸控制、圖型之形狀控制作任意之調整。本發明之高分子聚矽氧化合物中，具有 C - O - C 基交聯基與酸不穩定基之含量，為一可影響光阻膜溶解速度之反差，圖型之尺寸控制、圖型之形狀控制等光阻材料特性之量。

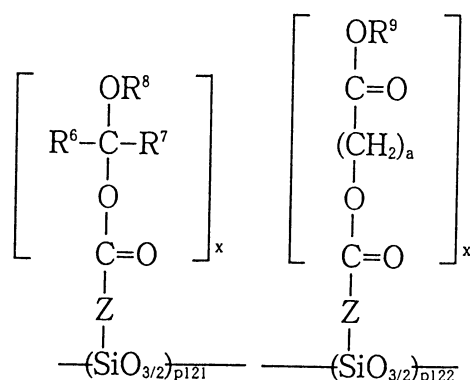
其中，上述高分子聚矽氧化合物中分子內亦可以具有 2 個以上之酸不穩定基，或可將具有不同酸不穩定基之 2 種以上聚合物相互摻合亦可。

上述式 (1 a) ~ (1 e) 中具有下記酸不穩定基單體 (u - 1)，(u - 2)，特別是下記基團 (u - 1')，(u - 2') 為更佳。

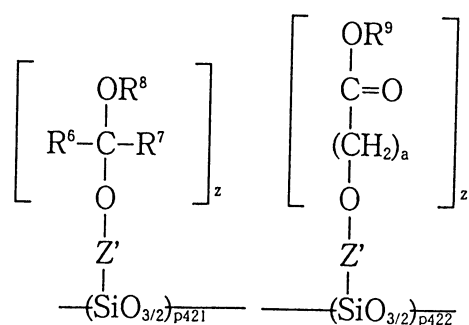


五、發明說明 (37)

(u' - 1)



(u' - 2)



其中， $p121 + p122 = p12$ ， $p121 / p12$ 為 0 ~ 1 間，更佳為 0.05 ~ 1，最佳為 0.1 ~ 1。又， $p421 + p422 = p42$ ， $p421 / p42$ 為 0 ~ 1 間，更佳為 0.05 ~ 1，最佳為 0.1 ~ 1。 $(p121 + p421) / (p12 + p42)$ 為 0 ~ 1 間，更佳為 0.05 ~ 1，最佳為 0.1 ~ 1。

本發明之高分子聚矽氧化合物，其重量平均分子量為 1000 ~ 50000，較佳為 1500 ~ 30000。重量平均分子量未達 1000 時會使光阻材料之耐熱性降低，超過 50000 時光阻材料不易以旋轉塗布方式均勻塗布。

以下，將對本發明之高分子聚矽氧化合物之製造方法作一說明，本發明之高分子聚矽氧化合物係由，具有與羧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (38)

酸烷酯基鍵結之 2 價 ~ 6 價之碳數 5 ~ 12 之非芳香族系之單環或多環式烴基或有橋環式烴基之三氯矽烷化合物，及具有與烷羧氧基鍵結之 2 價 ~ 6 價之碳數 1 ~ 20 之直鏈或支鏈烴基、或碳數 3 ~ 20 之非芳香族系之單環或多環式烴基或有橋環式烴基之三氯矽烷化合物，或必要時可將具有直鏈或支鏈或環狀烷基之三氯矽烷化合物加水分解，將加水分解之縮合物經熱縮合後，烷酯基及烷羧氧基經一般方法加水分解 (KOH、NaOH 等) 後即可得下記式 (1') 之高分子聚矽氧化合物。又就保存之安定性而言，在保護主鏈末端之矽醇基時以將其三甲基矽烷化為佳。將所得高分子聚矽氧烷之羧基中導入酸不穩定基，即可得標的之高分子聚氧烷化合物。又羧基及烴基可導入 R^0 之酸不穩定基、或導入 R^1 時，以導入交聯基之方式得到標的之高分子聚矽氧烷聚合物。例如 R^1 基可以一般方法導入，例如 R^1 為式 (2 a) 所示酯結構時，可使用以觸媒進行反應之合成法，三氟乙酸無水物或二環己羧亞胺等以經由活性酯之方法，或使用以偶氮羧酸二乙酯等使醇活性化之方法，或對其使用二偶氮鏈烷之 O - 烷化劑等方法。

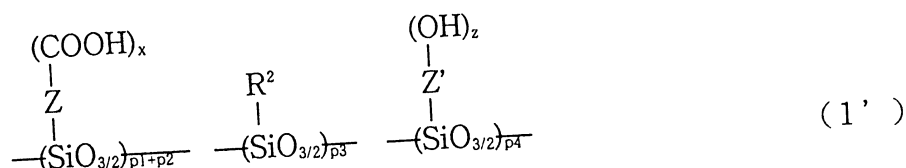
又， R^1 為式 (2 b) 所示醯胺結構時，可以使用經由二環己羧亞胺或 N - 乙基 - N' - 3 - 二甲氨基丙羧二亞胺縮合劑或使用活性酯之 p - 硝基苯酯等方法，或經由肽醯肼之疊氮法等等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (39)



(式中， Z、Z'、R²、p1、p2、p3、p4、x、z 與上記內容具有相同之意義)

其中，導入酸不穩定基之方法可依公知之方法進行，又，以具有 C—O—C 基交聯基進行交聯之方法，可以使用烯醚化合物或鹵化烷醚化合物之方法進行。

即，製造具有 C—O—C 基交聯基之本發明高分子聚矽氧化合物之方法，可對上記方式製得之高分子聚矽氧化合物 (1') 之羧基或羧基及烴基中，導入式 (4) 所示酸不穩定基，經單離後，再與烯醚化合物或鹵化烷醚化合物反應以於分子內及／或分子間以具有 C—O—C 基交聯基交聯之方法、或將烯醚化合物或鹵化烷醚化合物反應所產生之於分子內及或分子間具有 C—O—C 基之交聯基進行交聯之方法、單離後，導入式 (4) 所示酸不穩定基之方法、或將烯醚化合物或鹵化烷醚化合物之反應與導入式 (4) 所示酸不穩定基之方法同時進行等方式等等，其中又以將烯醚化合物或鹵化烷醚化合物之反應與導入式 (4) 所示酸不穩定基之方法同時進行之方式為佳。又，依此方法所到之高分子聚矽氧化合物，必要時可導入式 (5) 所示酸不穩定基、三級烷基、三烷基矽氧烷基、氧烷基等。

具體而言，第 1 個方法例如，使用上記具有式 (1')

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

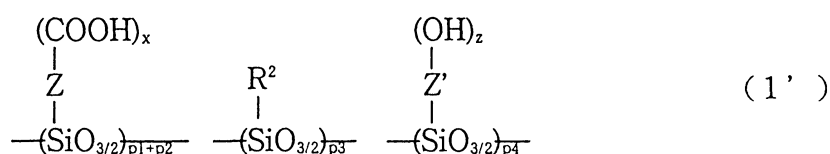
訂

線

五、發明說明 (40)

) 所示重複單位之高分子聚矽氧化合物與，下式 (I) 或 (II) 所示烯醚化合物與，下式 (4 a) 之化合物之方法。第 2 個方法例如，使用上記具有式 (1') 所示重複單位之高分子聚矽氧化合物與，下式 (VII) 或 (VIII) 所示鹵化烷醚化合物與，下式 (4 b) 之化合物之方法等。

第 1 方法



式中，Z、Z'、R^z、p1、p2、p3、p4、x、z 及 R⁴、R⁵、R⁷、R⁸ 具有與上記內容相同之意義，又 R^{3a}、R^{6a}、為氫原子或碳數 1 ~ 7 之直鏈、支鏈或環狀烷基。

式 (I) 或 (II) 所示烯醚化合物中，A 為 c 價 (c 為 2 ~ 8) 之碳數 1 ~ 50 之脂肪族或脂環式飽合烴基、芳香族烴基或雜環基，B 為 -CO-O-、-NHCO-O- 或 -NHCONH-；R⁵ 為碳數 1 ~ 10 之直鏈、支

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (41)

鏈伸烷基，d 爲 0 或 1 ~ 10 之整數。

具體而言，A 之 c 價脂肪族或脂環式飽合烴基、芳香族烴基，較佳爲碳數 1 ~ 50，特別是碳數 1 ~ 40 之可夾有 O，NH，N(CH₃)，S，SO₂ 等雜原子之未取代之烴基，羧基，芳基或經氟原子取代之伸烷基，較佳爲碳數 6 ~ 50，特別是 6 ~ 40 之伸芳基，該伸烷基與伸芳基鍵結之基團，與上記各基團之碳原子鍵結之氫原子解離之 c' ' 價 (c' ' 爲 3 ~ 8 之整數) 之基團等等，或 c 價之雜環基，此些雜環基與上記烴基鍵結之基團等等。

具體之例示，如 A 所示之下記內容。

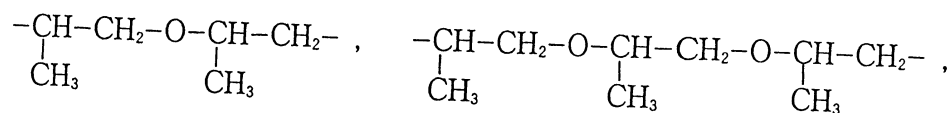
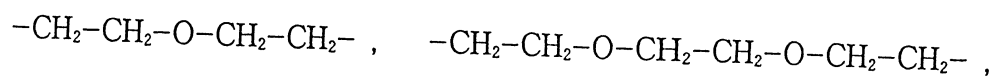
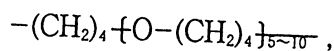
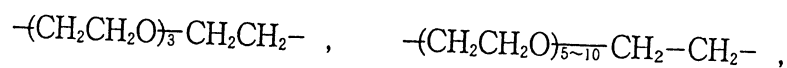
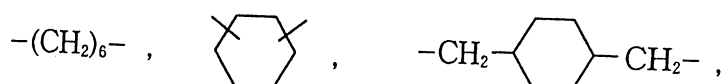
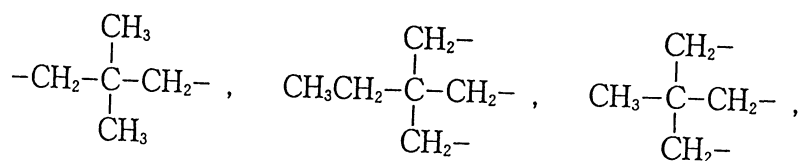
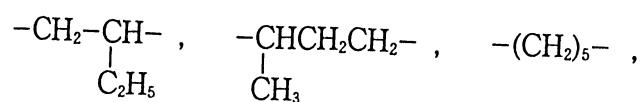
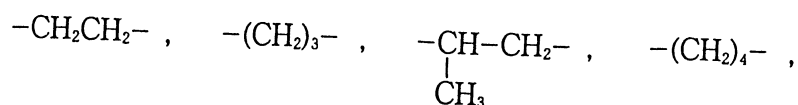
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (42)

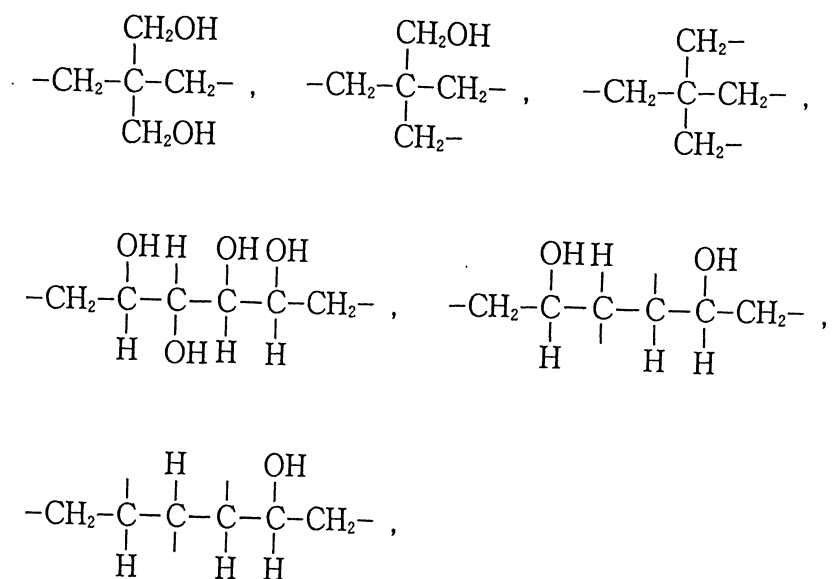


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (43)



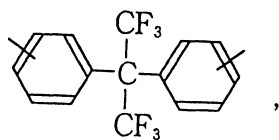
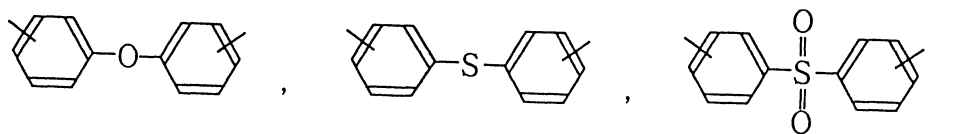
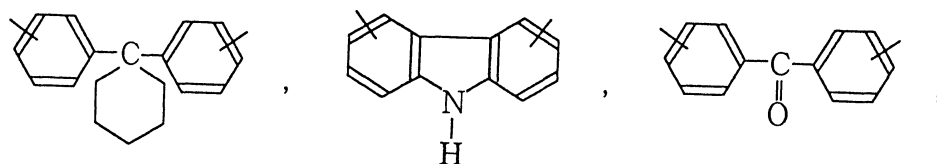
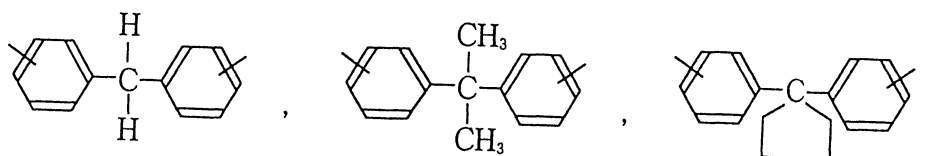
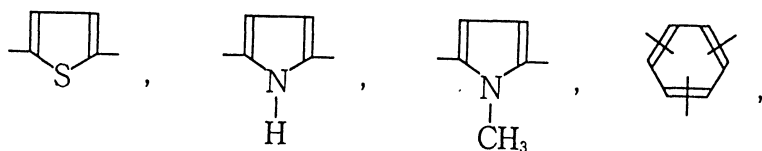
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

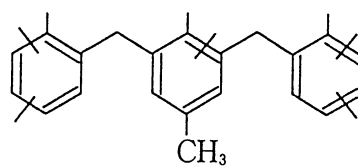
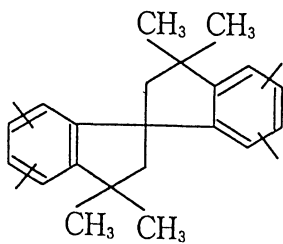
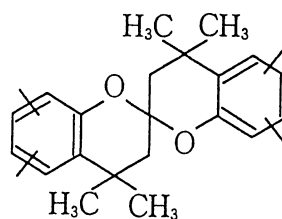
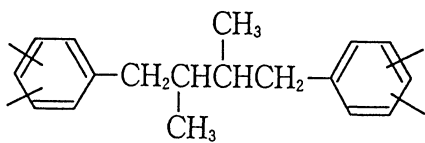
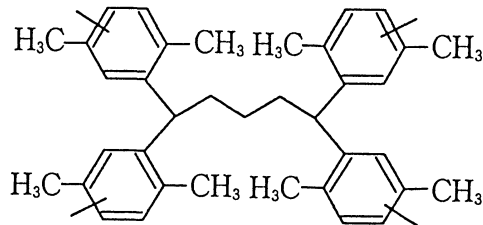
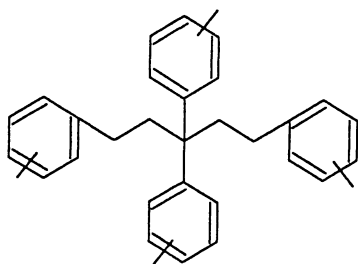
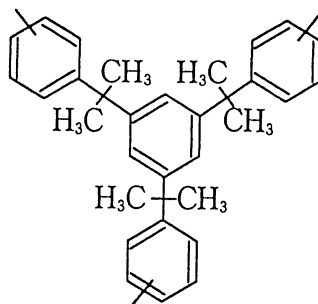
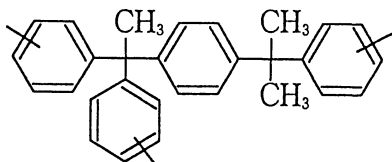
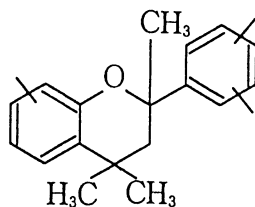
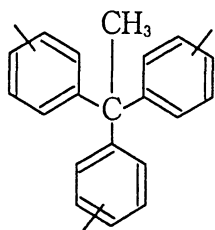
五、發明說明 (44)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (45)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (46)

式 (I) 所示化合物，例如可以 Stephen , C, Lapin ,
Polymers Paint Colour Journal 1 7 9 (4 2 3 7) ,

3 2 1 (1 9 8 8) 所載之方法，即將多元醇與多元苯酚
與乙炔反應，或將多元醇與多元苯酚與鹵化烷乙烯醚反應
而成。

式 (I) 之具體化合物，例如乙烯乙二醇二乙烯醚、
三乙烯乙二醇二乙烯醚、1, 2 - 丙二醇二乙烯醚、1 ,
3 - 丙二醇二乙烯醚、1, 3 - 丁二醇二乙烯醚、1, 4
- 丁二醇二乙烯醚、四甲基乙二醇二乙烯醚、新戊基乙二
醇二乙烯醚、三氫甲基丙烷三乙烯醚、三氫甲基乙烷三乙
烯醚、己二醇二乙烯醚、1, 4 - 環己二醇二乙烯醚、四
乙烯基乙二醇二乙烯醚、四物四乙醇二乙烯醚、季戊四醇
三乙烯醚、季戊四醇四乙烯醚、山梨糖醇四乙烯醚、山梨
糖醇五乙烯醚、乙烯乙二醇二丙烯醚、三乙烯乙二醇二乙
烯醚、三氫甲基丙烷三乙烯醚、三氫甲基丙烷 = 二乙
烯乙烯醚、季戊四醇二乙烯乙烯醚、季戊四醇三乙烯乙
烯醚、季戊四醇四乙烯乙烯醚及下式 (I ~ 1) ~ (I ~
3 1) 所示化合物，但並非僅限於此些化合物。

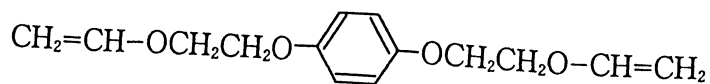
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

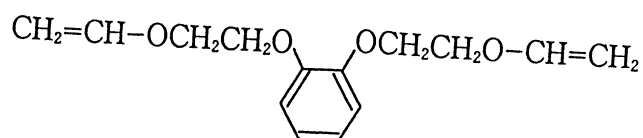
訂

線

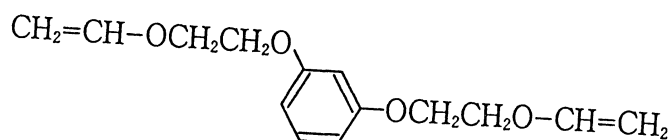
五、發明說明 (47)



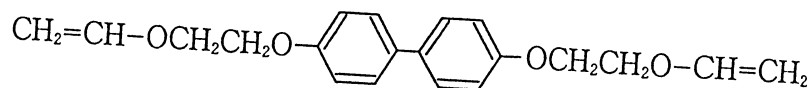
(I - 1)



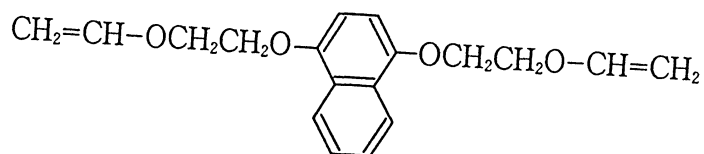
(I - 2)



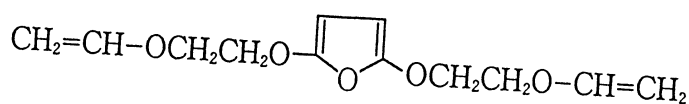
(I - 3)



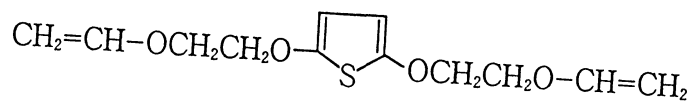
(I - 4)



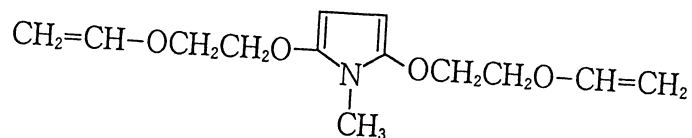
(I - 5)



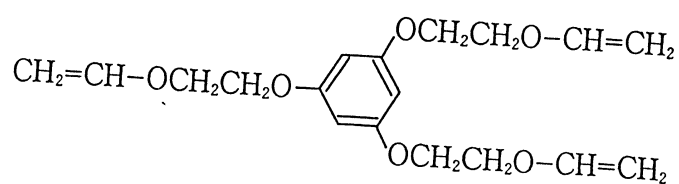
(I - 6)



(I - 7)



(I - 8)



(I - 9)

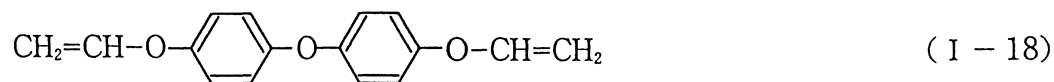
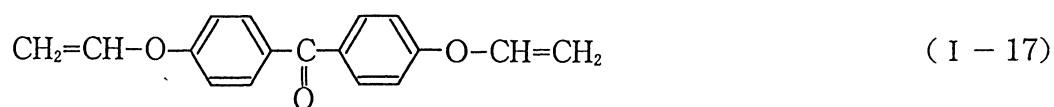
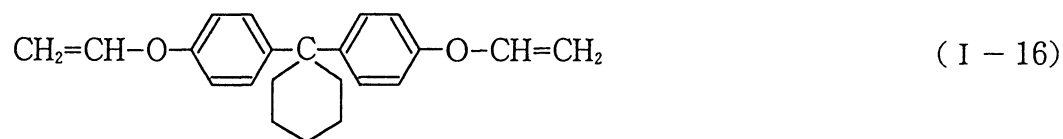
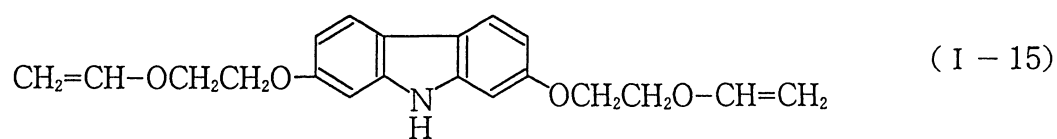
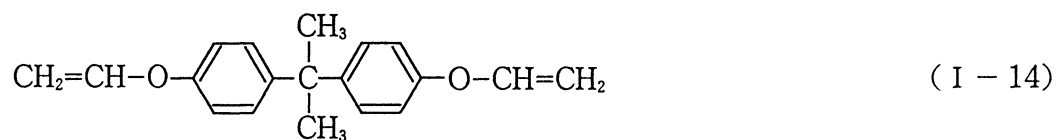
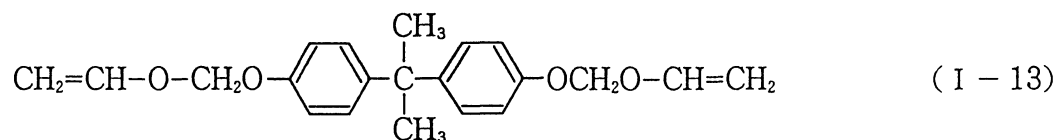
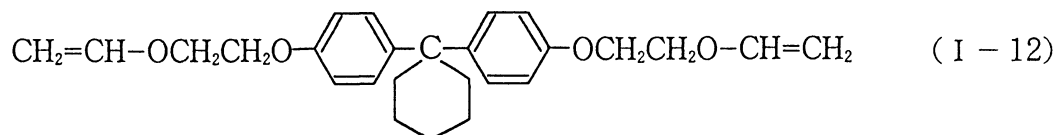
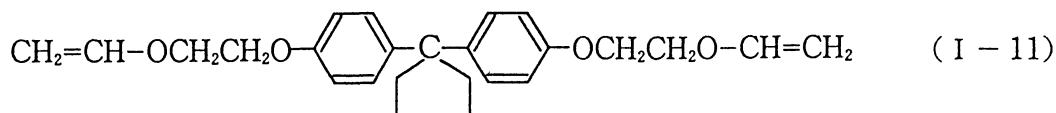
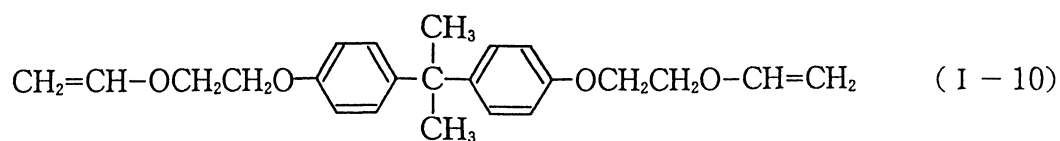
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

外

五、發明說明 (48)



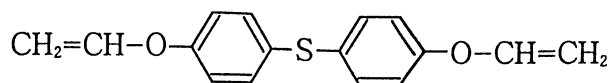
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

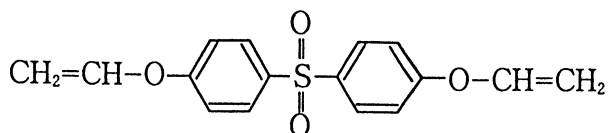
訂

線

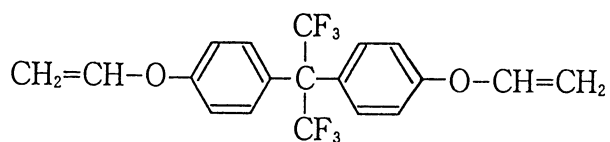
五、發明說明 (49)



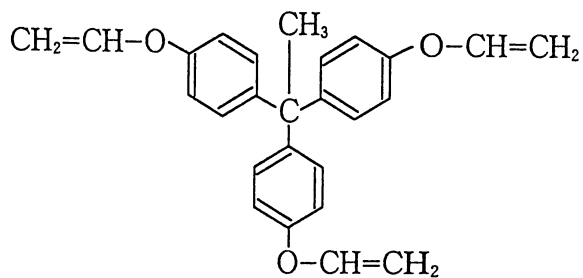
(I - 19)



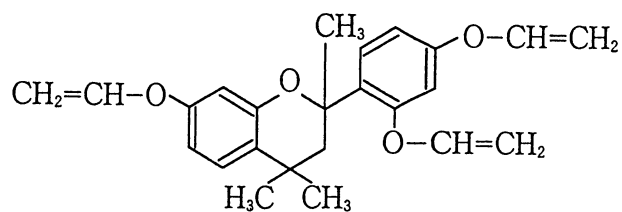
(I - 20)



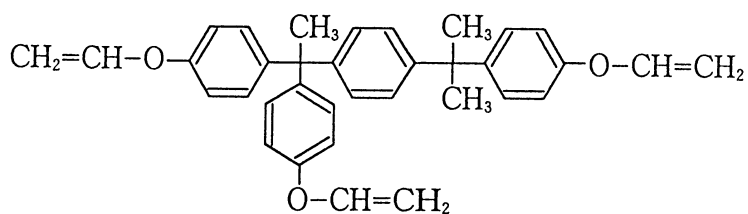
(I - 21)



(I - 22)



(I - 23)



(I - 24)

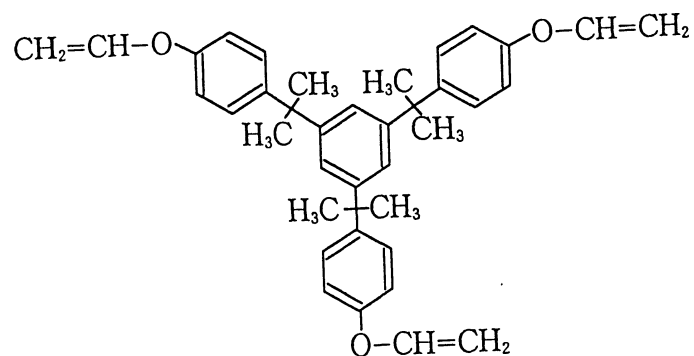
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

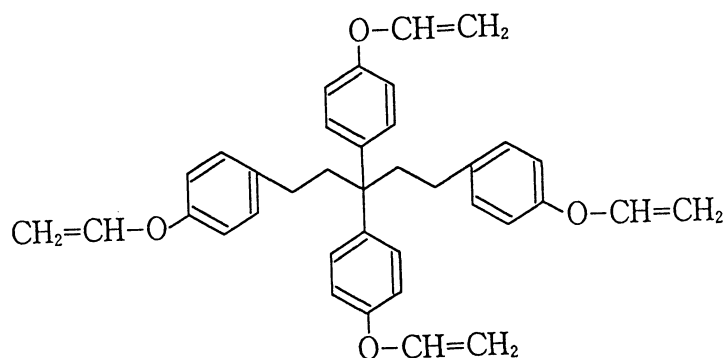
訂

線

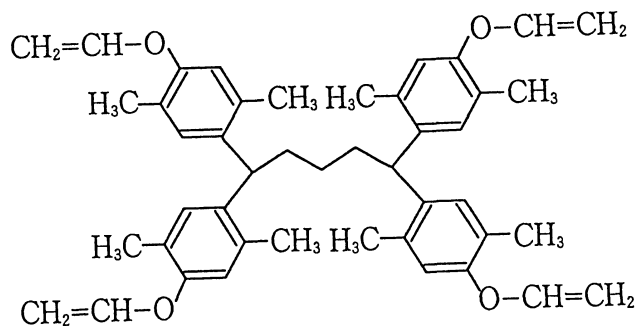
五、發明說明 (50)



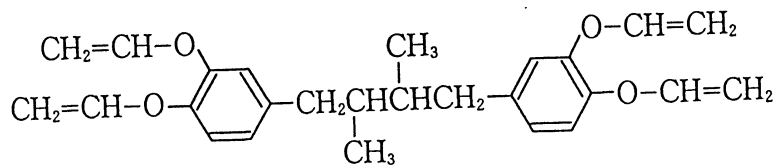
(I - 25)



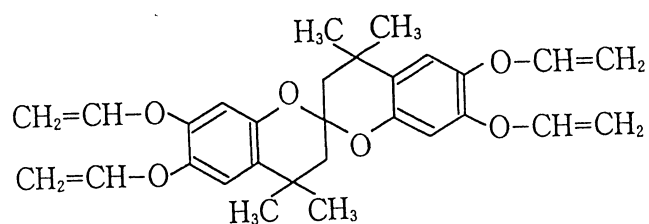
(I - 26)



(I - 27)



(I - 28)



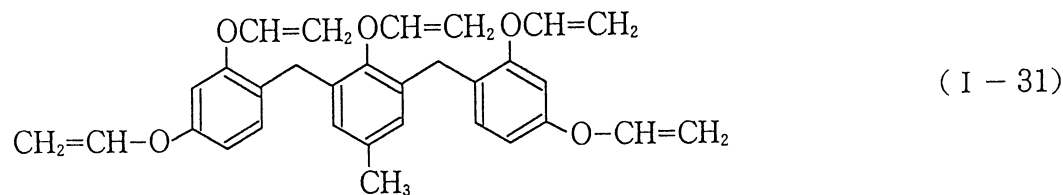
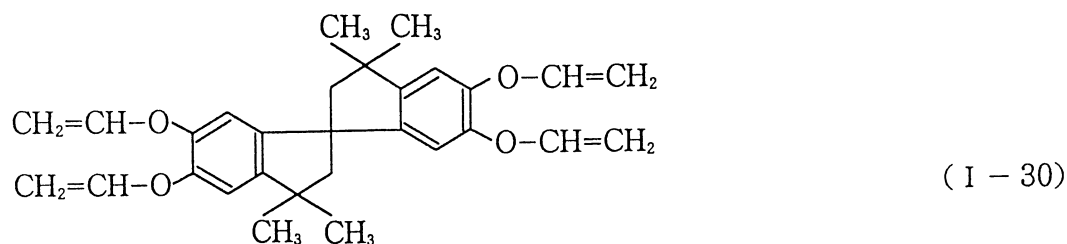
(I - 29)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

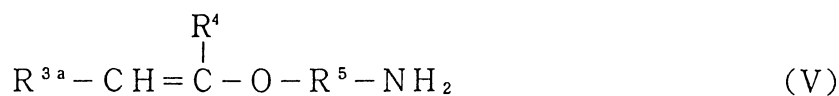
訂

五、發明說明 (51)



又，B 爲 $-CO-O-$ 時之上式 (II) 化合物，可以多元羧酸與鹵化烷乙烯醚反應而製得。B 爲 $-CO-O-$ 時之上式 (II) 化合物之具體例如，對苯二酸二乙烯乙醚、苯二酸二乙烯乙醚、間苯二酸二乙烯乙醚、苯二酸二丙烯乙醚、對苯二酸二丙烯乙醚、間苯二酸二丙烯乙醚、馬來酸二乙烯乙醚、福馬酸二乙烯乙醚、依康酸二乙烯乙醚等等，但並不受此內容所限定。

又，本發明中較適合使用之含有烯醚基之化合物，例如可由下式 (III)、(IV) 或 (V) 等具有活性氫之烯醚化合物與具有異氰酸酯基之化合物反應而製得。



(R^{3a} 、 R^4 、 R^5 具有與前記內相同之意義)

B 爲 $-NHCOO-$ 或 $-NHCONH-$ 時之上式 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

五、發明說明 (52)

II) 所示之具有異氰酸酯基之化合物，可使用例如交聯劑手冊（大成社刊，1981年發行）所記載之化合物。具體而言例如，三苯基甲烷三異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、甲次苯基二異氰酸酯、2，4-甲次苯基二異氰酸酯之二聚物、萘基1，5二異氰酸酯、o甲次苯基二異氰酸酯、聚亞甲基苯基異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯等聚異氰酸酯型，甲次苯基二異氰酸酯與三烴甲基丙烷之附加物、六亞甲基二異氰酸酯與水之附加物、二甲苯二異氰酸酯與三烴甲基丙烷之附加物等異氰酸酯加成型等等。上述含有異氰酸酯基之化合物與含有氫之烯醚化合物反應後，可製得末端具有烯醚基之種種化合物。此些化合物如下式（II~1）~（II~11）所示化合物，但並非僅限於此些化合物。

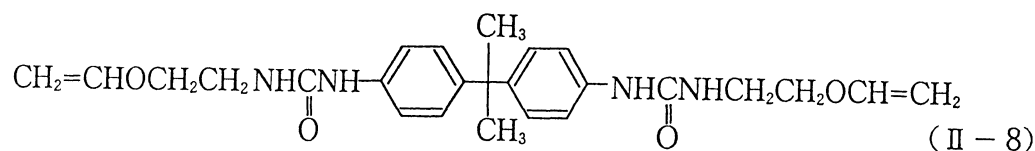
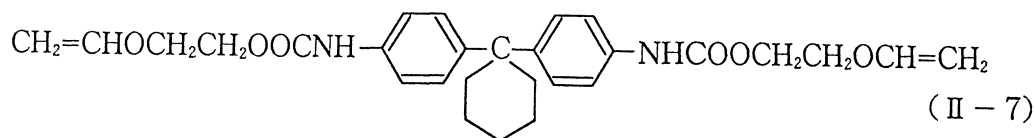
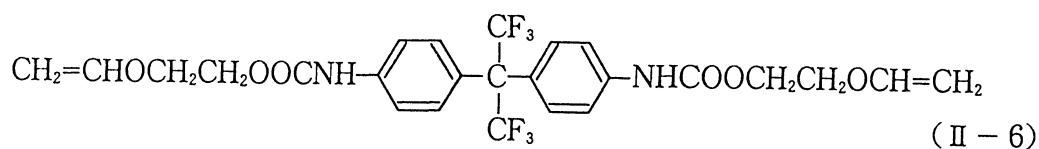
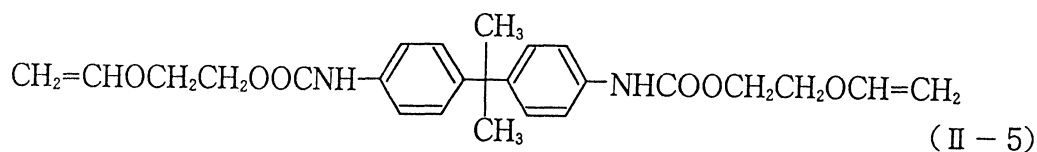
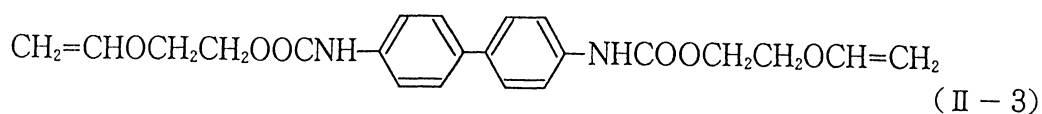
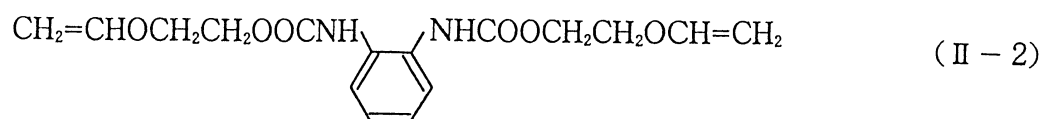
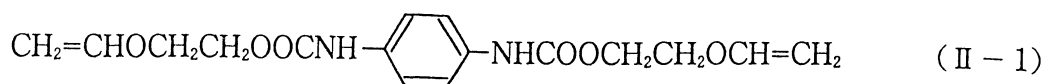
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (53)

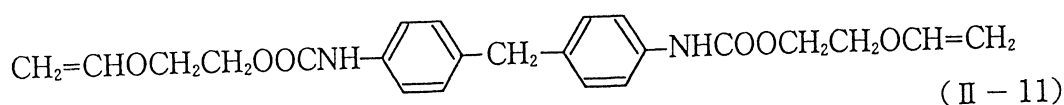
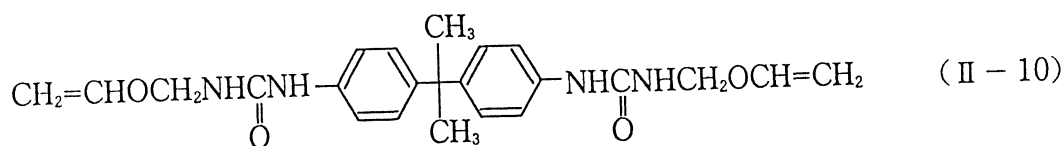
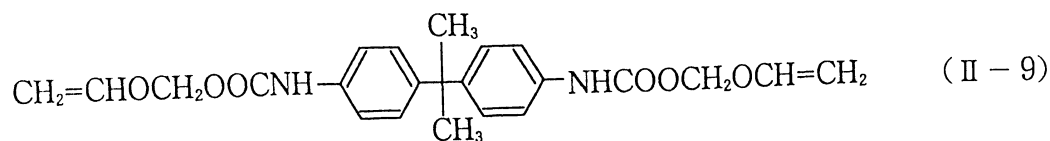


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (54)



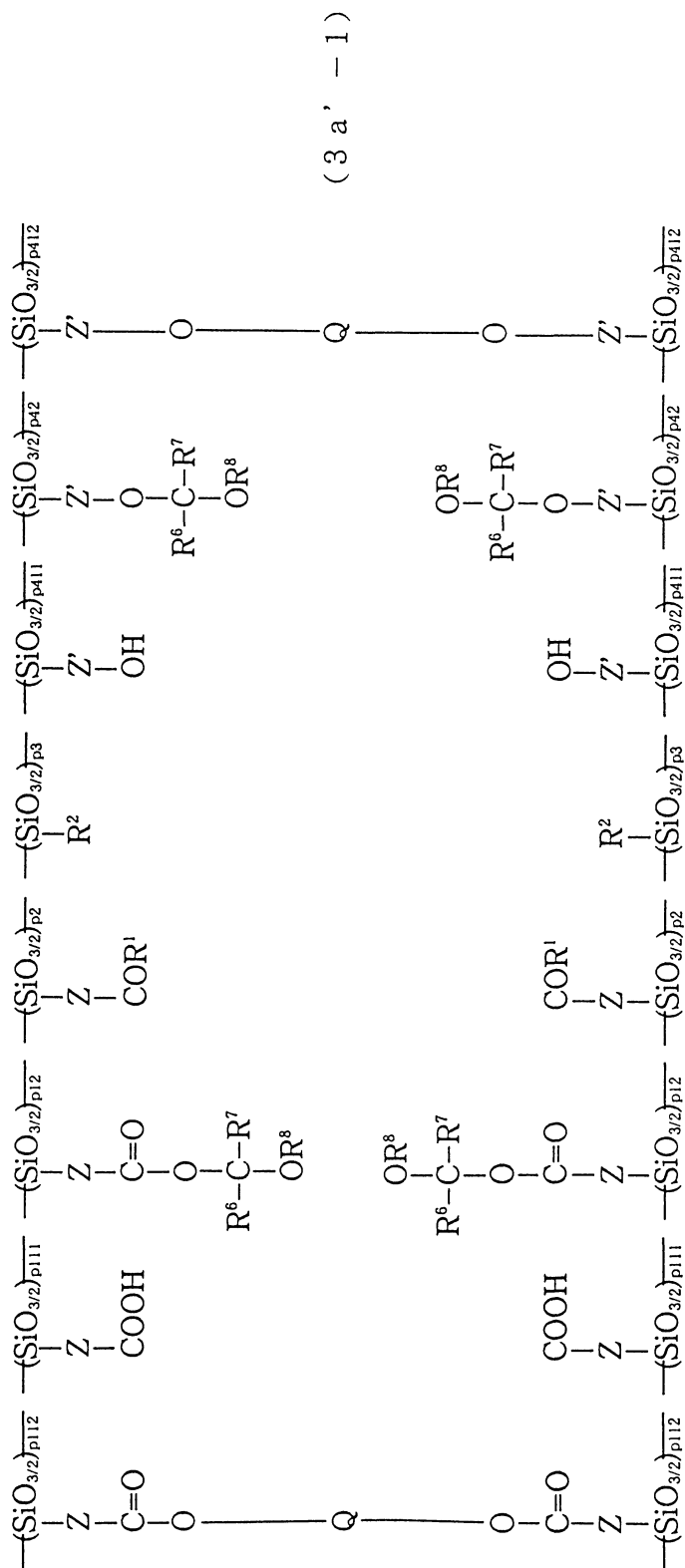
上記第 1 方法中，例如在製造以具有 C - O - C 基交聯基交聯所得之高分子聚矽氧化合物時，係對重量平均分子量為 1000 ~ 50000，較佳為式 (1') 所示高分子聚矽氧化合物之羧基或羧基與烴基 1 莫爾，使用 p 1 1 2 + p 4 1 2 莫爾之式 (I)、(II) 所示烯醚化合物及 p 1 2 + p 4 2 莫爾之式 (4 a) 所示之化合物反應，而可製得例如下示之 (3 a' - 1)、(3 a' - 2) 高分子化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

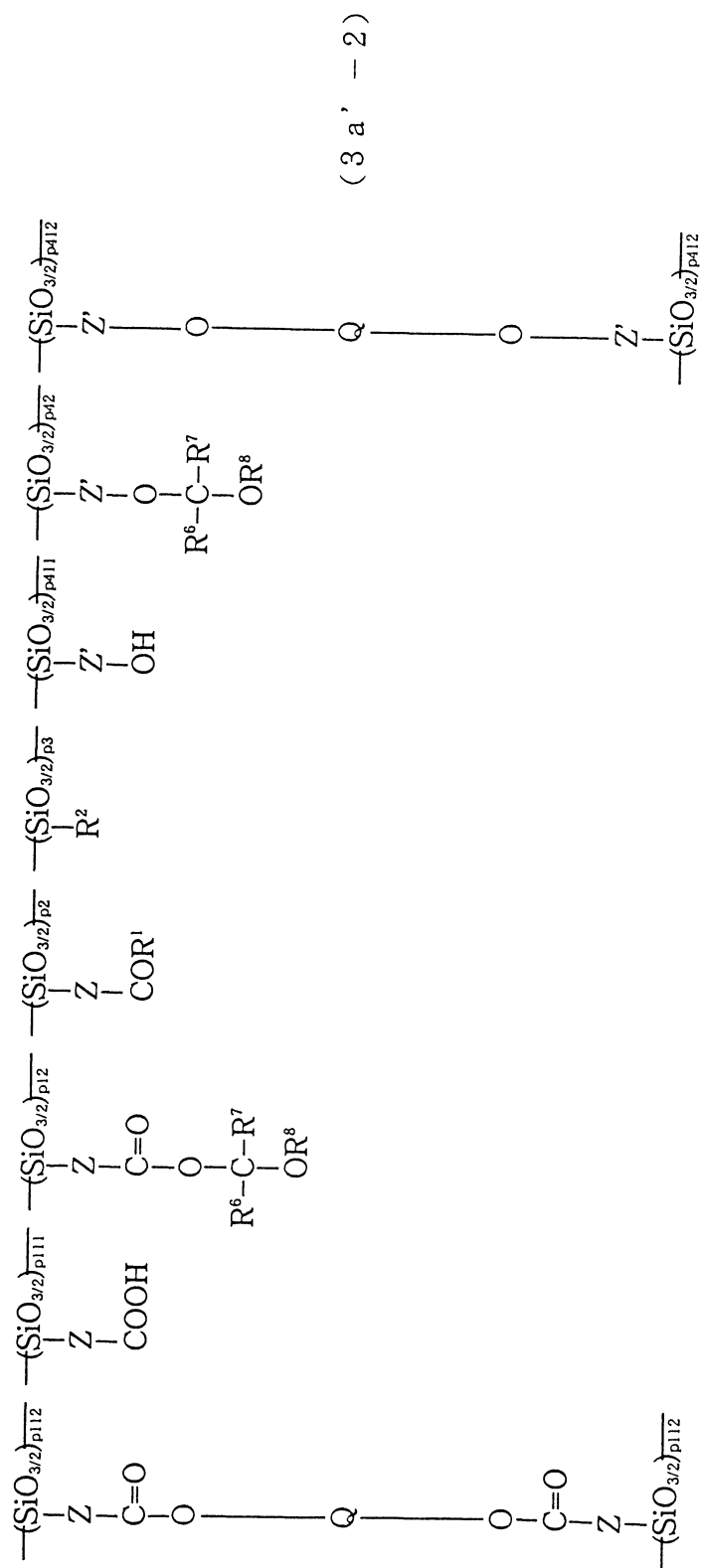
製

訂

五、發明說明 (55)



五、發明說明 (56)



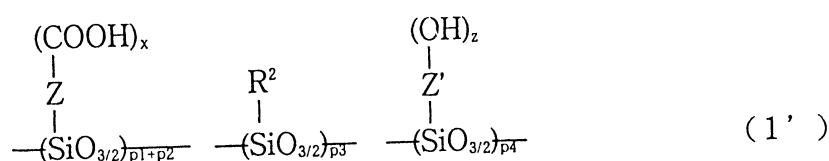
五、發明說明 (57)

第 1 個方法中，反應溶媒可為二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、四氫呋喃、乙酸乙酯等非質子性極性溶媒為佳。且可單獨或二種以上混合使用。觸媒之酸中，以鹽酸、硫酸、三氟甲烷磺酸、p-甲苯磺酸、三氟醋酸、p-甲苯磺酸吡啶鎰鹽等為佳，其使用量對反應之式 (1') 所示化合物之羧基 1 莫爾為 0.1 ~ 1.0 莫爾。

反應溫度為 -20 ~ 100 °C，較佳為 0 ~ 60 °C，反應時間為 0.2 ~ 100 小時，較佳為 0.5 ~ 20 小時。

上記反應在不進行單離直接進行時，式 (I) 或 (II) 所示烯醚化合物與式 (4 a) 所示化合物之添加順序並無特別之限制，但以先添加式 (4 a) 所示化合物，待充分進行時再添加式 (I) 或 (II) 所示烯醚化合物為佳。若將式 (I) 或 (II) 所示烯醚化合物與式 (4 a) 所示化合物同時添加，或先添加式 (I) 或 (II) 所示烯醚化合物時，式 (I) 或 (II) 所示烯醚化合物中可進行反應之反應點之一部份因水分之存在而進行加水反應，使所製得之高分子結構複雜化，而可能會產生物性不易控制之情形。

第 2 方法



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (58)



(式中，Z、Z'、R²、p1、p2、p3、p4、x、z及R⁵、R^{6a}、R⁷、R⁸、c、d各自具有與上記內容相同之意義，D為鹵原子(Cl、Br、I)。

上記式(VI)、(VII)之化合物或式(4b)之化合物，可將式(I)、(II)之化合物或式(4a)之化合物與氯化氫、溴化氫或碘化氫反應而製得。

上記第2方法中，例如在製造交聯之高分子聚矽氧化合物時，係對重量平均分子量為1000~50000之具有上式(1')所示重複單位之高分子化合物中羧基或羧基與烴基1莫爾，使用p112+p412莫爾之式(VI)、(VII)所示鹵化烷醚化合物及p12+p42莫爾之式(4b)所示之化合物反應，而可製得例如上記之(3a'-1)、(3a'-2)高分子化合物。

上述製法中，溶媒中以存在鹼之情形下進行為佳。

反應溶媒例如，乙腈、丙酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、四氫呋喃、二甲基磺等非質子性之極性溶媒為佳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

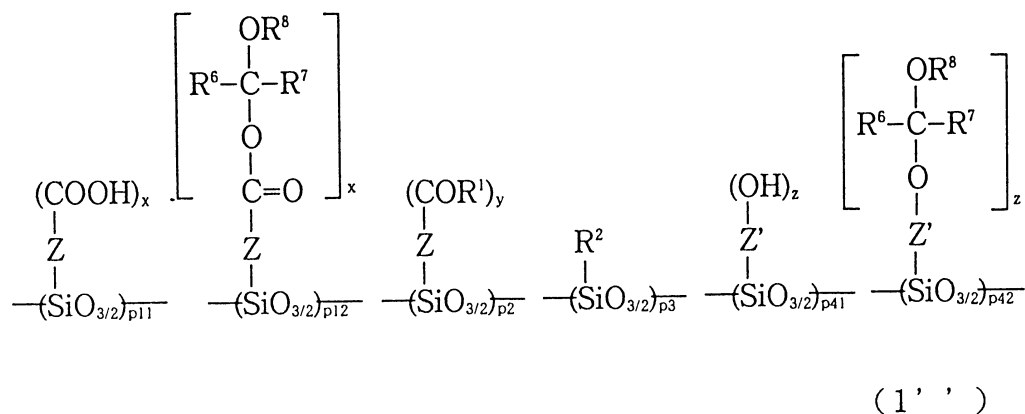
五、發明說明 (59)

。且可單獨或二種以上混合使用。

鹼可為三乙胺、吡啶、二異丙胺、碳酸甲等為佳，其使用量對反應之式 (1') 所示化合物之羧基 1 莫爾為 1 莫爾倍以上，特別是以 5 莫爾倍以上為佳。

反應溫度為 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$ ，反應時間為 $0.5 \sim 100$ 小時，較佳為 $1 \sim 20$ 小時。

又如上所述般，式 (I) 所示具有重複單位之高分子化合物或其羧基之一部份被 COR^1 基取代之高分子化合物，與式 (4 a) 或 (4 b) 化合物反應，而得具有酸不穩定基之化合物，例如下式 (1' ') 所示化合物後，將其單離，其次使用式 (I)、(II) 或式 (VI)、(VII) 所示化合物進行交聯。



上記第 1 第 2 方法所得到之 (3 a' - 1)、(3 a' - 2) 高分子化合物上，必要時可對原式 (1') 所示高分子化合物之羧基 1 莫爾為 $p122 + p422$ 莫爾之二碳酸二烷基化合物、烷氧羰基烷氧化物等反應或導入式 (5) 所示酸不穩定基，三級烷基氧化物、三烷基甲矽烷基氧化物、羧烷化物等反應，而可製得例如式 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (60)

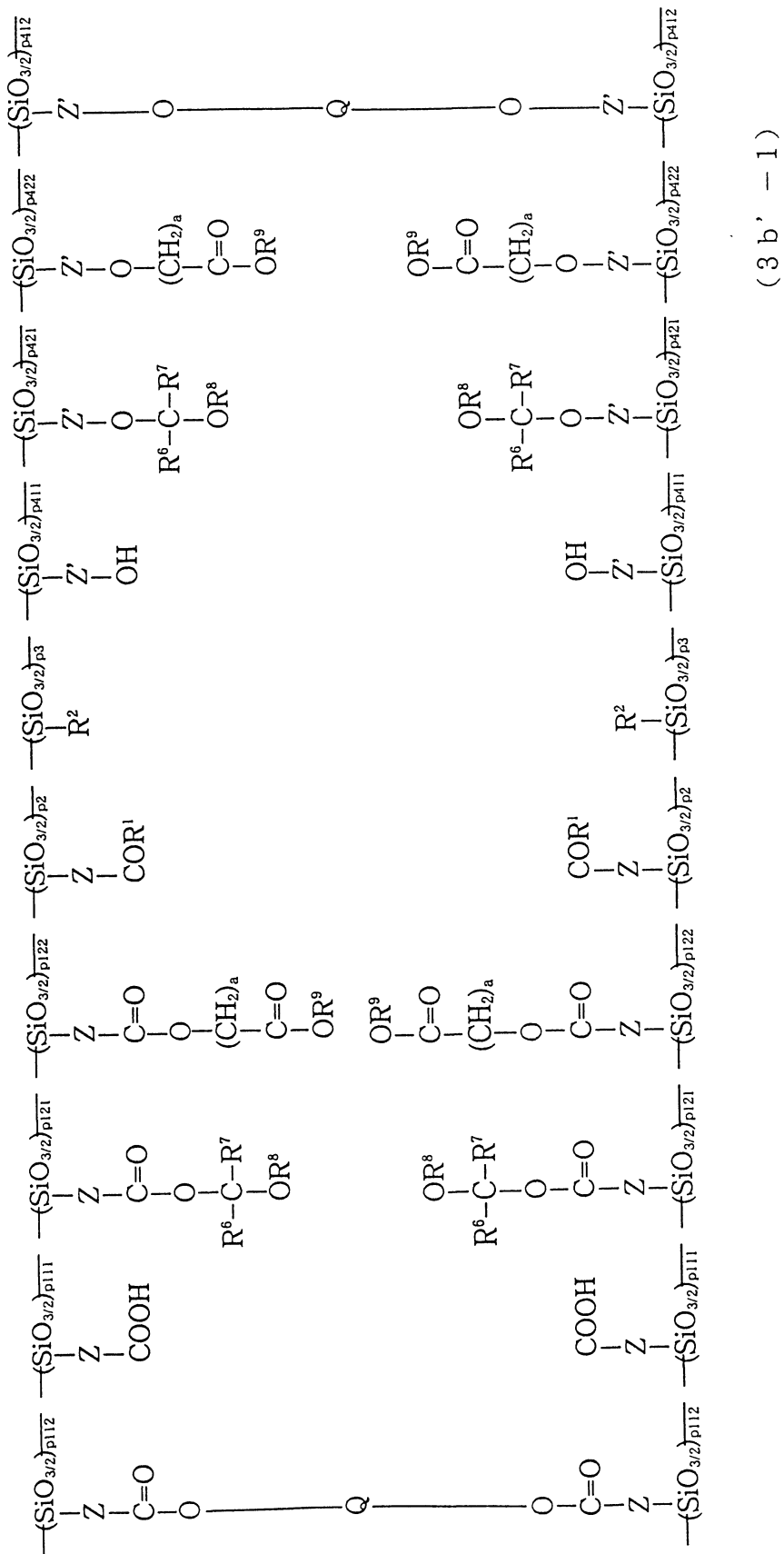
3 b' - 1) 、 (3 b' - 2) 之高分子化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

$$\begin{matrix} A^+ \\ B^+ \end{matrix}$$


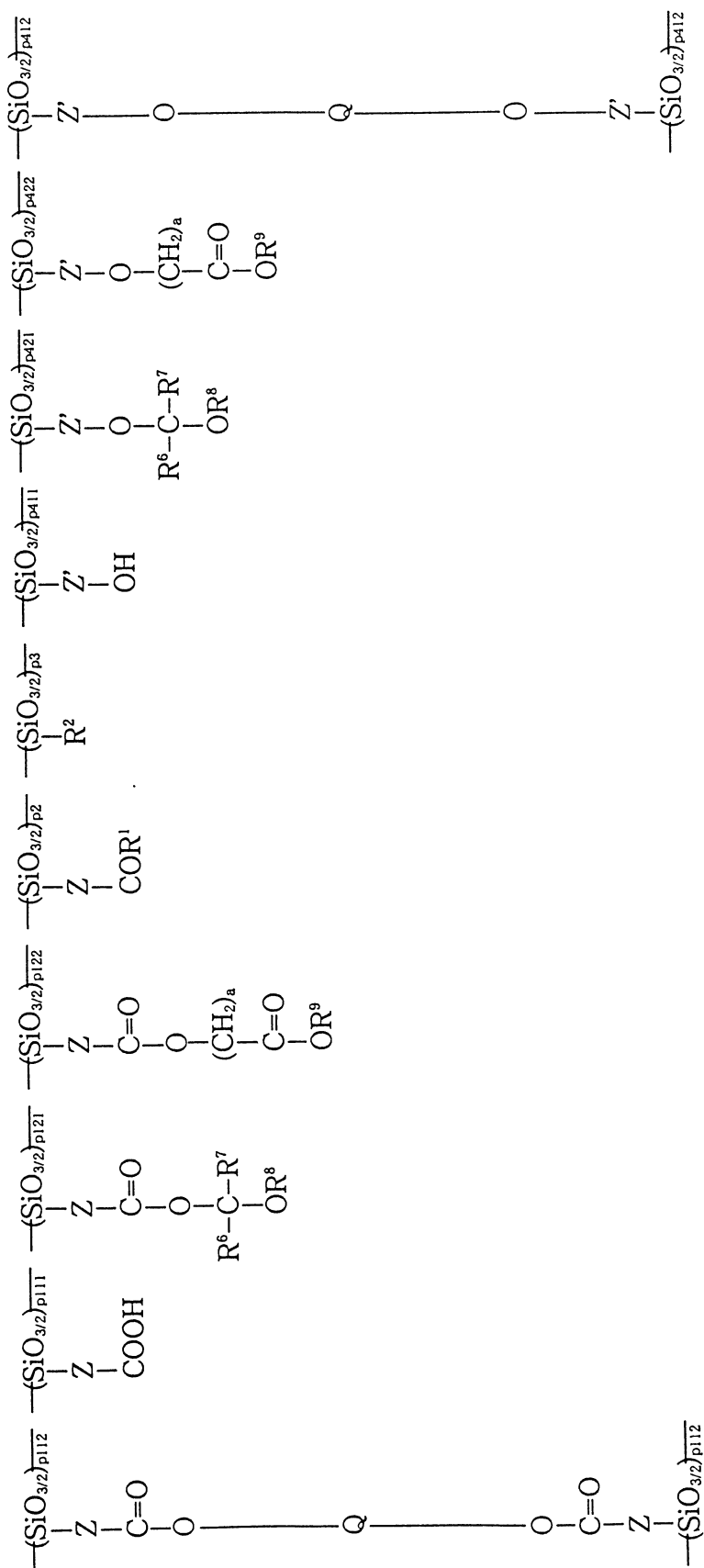
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

漿

訂

鯨

五、發明說明 (62)



(3b, -2)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (63)

上記導入式 (5) 之酸不穩定基之製法中，以溶媒中存在鹼之情形下進行為佳。

反應溶媒例如，乙腈、丙酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、四氫呋喃、二甲基磺等非質子性之極性溶媒為佳。且可單獨或二種以上混合使用。

鹼可為三乙胺、吡啶、咪唑、二異丙胺、碳酸甲等為佳，其使用量對反應之式 (1') 所示化合物之羧基 1 莫爾為 1 莫爾倍以上，特別是以 5 莫爾倍以上為佳。

反應溫度為 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$ ，反應時間為 $0.2 \sim 100$ 小時，較佳為 $1 \sim 10$ 小時。

二碳酸二烷基化合物例如，二碳酸二 *tert* 丁酯、二碳酸二 - *tert* - 戊酯等，烷氧羧基烷基鹵化物例如 *tert* - 丁氧羧甲基氯化物、*tert* - 戊氧羧甲基氯化物、*tert* - 丁氧羧甲基溴化物、*tert* - 戊氧羧乙基氯化物等，三烷基甲矽烷基鹵化物例如三烷基甲矽烷基氯鹵化物、二甲基 - *tert* - 丁基甲矽烷基氯化物等。

又可於上記第 1 或第 2 方法所製得之式 (3 a' - 1)、(3 a' - 2) 之高分子化合物上，必要時可對原式 (1') 所示高分子化合物之羧基 1 莫爾為 $p12 + p42$ 莫爾之三級烷化劑、羧烷基化合物等反應使其三烷基化或羧烷化等。

上記方法中，以溶媒中存在酸之情形下進行為佳。

反應溶媒可為二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、四氫呋

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明 (64)

喃、乙酸乙酯等非質子性極性溶媒為佳。且可單獨或二種以上混合使用。

作為觸媒之酸，以鹽酸、硫酸、三氟甲烷磺酸、p-甲苯磺酸、三氟醋酸、p-甲苯磺酸吡啶鎘鹽等為佳，其使用量對原式(1')所示高分子化合物之羧基1莫爾為0.1~10莫爾為佳。

反應溫度為-20~100℃，較佳為0~60℃，反應時間為0.2~100小時，較佳為0.5~20小時。

三級烷化劑例如，異丁烷、2-甲基-1-丁烷、2-甲基-2-丁烷等，羧烷化合物例如 α -當歸內酯、2-環己基-1-酮、5,6-二氫-2H-吡喃-2-酮等。

又可在不經由式(3a'-1)、(3a'-2)之高分子化合物，而直接在下式所示(3c'-1)、(3c'-2)具有重複單位之高分子化合物上直接導入式(5)所示之酸不穩定基、三級烷基、三烷基甲矽烷基、羧烷基等後，再依必要性導入式(4)所示酸不穩定基。

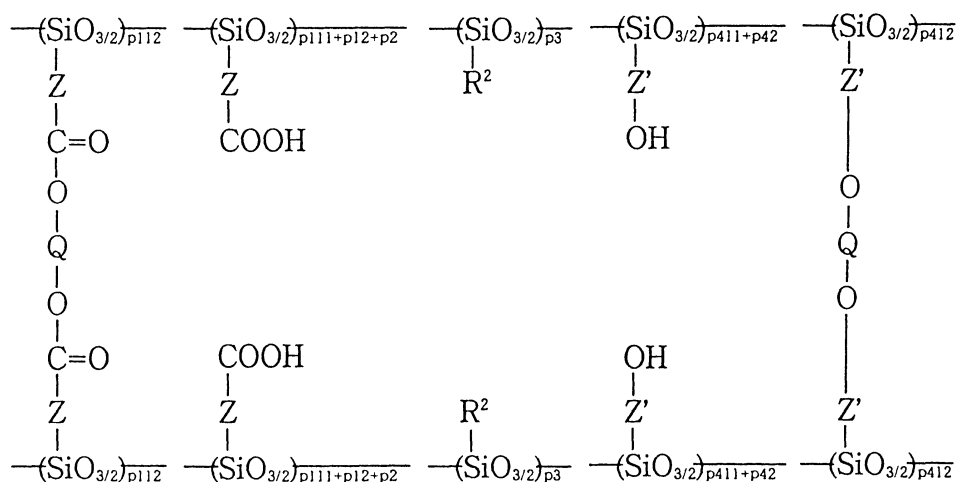
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

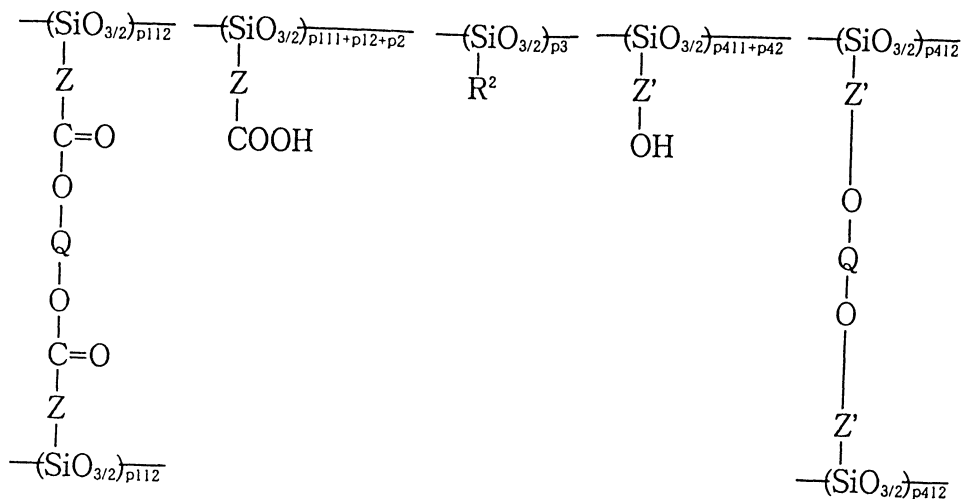
訂

錄

五、發明說明 (65)



(3 c' - 1)



(3 c' - 2)

本發明之高分子化合物中， R^2 之酸不穩定基並不定為一種，其亦可導入二種以上。此情形中，對式 (1') 所示高分子化合物之全烴基 1 莫爾如上述般導入 p 4 1 莫爾酸不穩定基後，再將其依上述方法導入不同之酸不穩定基 p 4 2 莫爾，可得到 2 種酸不穩定基或經適當操作所得之經導入 2 種以上酸不穩定基之高分子化合物。

五、發明說明 (66)

本發明之高分子化合物，可作為極有用之光阻材料之基礎樹脂，本發明之光阻材料中，該高分子化合物係以基礎聚合物方式含有。此時該光阻材料可為正型或負型之光阻，且特別適用於增強化學性之材料。此一光阻材料可包含

(A) 有機溶劑、

(B) 作為基礎樹脂之上記高分子聚矽氧化合物、

(C) 酸產生劑、

且必要時可再添加，

(D) 溶解控制劑、

(E) 鹼性化合物、

(F) 分子內具有 $\equiv C - COOH$ 基之化合物、

(G) 炔醇衍生物

所構成之增強化學性之正型光阻材料，或，

(A) 有機溶劑、

(B) 作為基礎樹脂之上記高分子聚矽氧化合物、

(C) 酸產生劑、

(H) 因酸作用產生交聯之化合物

所構成之增強化學性之負型光阻材料。

其中，本發明所使用之 (A) 成份之有機溶劑，只要是可溶解酸產生劑、基礎樹脂、溶解控制劑等之有機溶媒皆可使用。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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (67)

；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鹽、丙二醇單乙基醚乙酸鹽、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸 t e r t - 丁酯、丙酸 t e r t - 丁酯、丙酸乙二醇-單-t e r t - 丁醚乙酸鹽等酯類，其可單獨1種或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為二乙二醇二甲基醚或1-乙氧基-2-丙醇；其他如丙二醇單甲基醚乙酸鹽及其他混合溶劑皆可配合使用。

有機溶劑之使用量，對 (B) 成份之基礎樹脂 100 份 (重量份，以下相同) 為 200 ~ 1,000 份，特別是以 400 ~ 800 份為佳。

(C) 成份之酸產生劑，例如

① 下式 (6 a - 1)、(6 a - 2) 或 (6 b) 之鎂鹽、

② 下式 (7) 之二偶氮甲烷衍生物、

③ 下式 (8) 之乙二肟衍生物、

④ 下式 (a) 之雙碲衍生物、

⑤ 下式 (10) 之 N - 羥亞胺化合物之磺酸酯、

⑥ β - 酮磺酸衍生物、

⑦ 二碲衍生物、

⑧ 硝基苳磺酸酯衍生物、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (68)

⑨ 磺酸酯衍生物

等等。



(式中， R^{30a} 、 R^{30b} 、 R^{30c} 各自為碳數 1 ~ 12 之直鏈、支鏈或環狀烷基、烯基、羧烷基或羧烯基、碳數 6 ~ 20 之芳基或碳數 7 ~ 12 之芳烷基或芳羧烷基。此些基團之氫原之中部份或全部可受烷氧基等取代。又、 R^{30b} 與 R^{30c} 可形成環、形成環時， R^{30b} 、 R^{30c} 各自為碳數 1 ~ 6 之伸烷基， K^- 為非親核性對向離子。)

上記 R^{30a} 、 R^{30b} 、 R^{30c} 可為相同或不同，其具體內容為烷基之甲基、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、環己基甲基、降冰片烷基、金剛烷基等等。烯基之乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環己烯基等等。羧烷基、羧烯基之 2-羧環戊基、2-羧環丁基等等。又如 2-羧丙基、2-環戊基-2-羧乙基、2-環己基-2-羧乙基、2-(4-甲基環己基)-2-羧乙基等 2-烷基-2-羧乙基。芳基例如苯基、萘基等或，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-丁氧苯基等之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (69)

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；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等。芳烷基之苄基、苯乙基、苻乙基等。芳基羧烷基例如，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。K⁻之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、三聚物、1,1,1-三氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯等氟烷磺酸酯；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。甲磺酸酯、丁烷磺酸酯等烷基磺酸酯等。



(式中，R^{31a}、R^{31b}各自為碳數1~8之直鏈、支鏈或環狀烷基，R³²為碳數1~10之直鏈、支鏈或環狀伸烷基、R^{33a}、R^{33b}各自為碳數3~7之羧烷基。K⁻為非親核性對向離子)。

上記R^{31a}、R^{31b}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、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

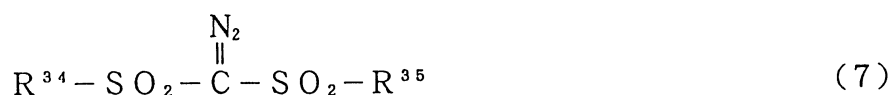
裝

訂

線

五、發明說明 (70)

4 - 甲基環己基、環己甲基等。R^{3 2}則例如，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 - 環己亞基、1，2 - 環己亞基、1，3 - 環戊亞基、1，4 - 環辛亞基、1，4 - 環己二伸甲基等等。R^{3 3 a}、R^{3 3 b}則如，2 - 羰丙基、2 - 羰環戊基、2 - 羰環己基、2 - 羰環庚基等。K⁻則為與式 (6 a) 相同之內容。



(式中，R^{3 4}、R^{3 5}為碳數 1 ~ 12 之直鏈、支鏈或環狀烷基或鹵化烷基、碳數 6 ~ 20 之芳基或鹵化芳基或碳數 7 ~ 12 之芳烷基) 。

R^{3 4}、R^{3 5}之烷基例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n - 丁基、s e c - 丁基、t e r t - 丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、環戊基、環己基、環庚基、降冰片烷基、金剛烷基等等。鹵化烷基可為三氟甲基、1，1，1 - 三氟乙基、1，1，1 - 三氯乙基、九氟丁基等。芳基則例如苯基、p - 甲氧苯基、m - 甲氧苯基、o - 甲氧苯基、乙氧苯基、p - t e r t - 丁氧苯基、m - t e r t - 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 - t e r t - 丁基苯基、4 - 丁基苯基、二甲基苯基等烷基苯基等。鹵化芳基例如氟苯基、氯苯基、1，2，3，4，5 - 五氟苯基等。芳烷基例如苄基、苄乙基等。

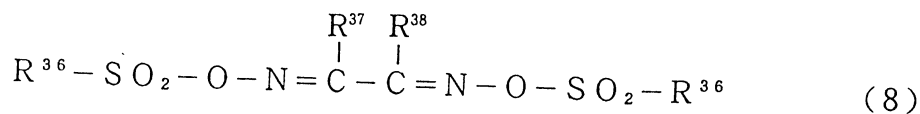
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

-

線

五、發明說明 (71)



(其中， R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 為碳數1~12之直鏈、支鏈或環狀烷基或鹵化烷基、碳數6~20之芳基或鹵化芳基或碳數7~12之芳烷基。又， R^{37} 、 R^{38} 可相互鍵結形成環狀結構，形成環狀結構時， R^{37} 、 R^{38} 各自為碳數1~6之直鏈或支鏈伸烷基。)

R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 之烷基、鹵化烷基、芳基、鹵化芳基、芳烷基、其內容與 R^{34} 、 R^{35} 說明之內容相同。又， R^{37} 、 R^{38} 之伸烷基則例如伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基等。



(其中， R^{30a} 、 R^{30b} 與上述之內容相同)。



(式中， R^{39} 為碳數6~10之伸芳基、碳數1~6之伸烷基或碳數2~6之伸烯基等，此些基團中氫原子之一部份或全部可被碳數1~4之直鏈或支鏈烷基或烷氧基、腈基、乙醯基、或苯基所取代。 R^{40} 為碳數1~8之直鏈、支鏈或有取代之烷基、烯基或烷氧烷基、苯基、或萘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (72)

基、此些基團中氫原子之一部份或全部可被碳數 1 ~ 4 之烷基或烷氧基、碳數 1 ~ 4 之烷基、烷氧基、可被腈基或乙醯基取代之苯基，碳數 3 ~ 5 之雜芳基、或氮原子所取代)。

其中， R^{39} 之伸芳基為，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、降冰片烷-2，3-二基等。伸烯基例如，1，2-伸乙烯基、1-苯基-1，2-伸乙烯基、5-降冰片烷-2，3-二基等。 R^{40} 之烷基為與 $R^{30a} \sim R^{30c}$ 相同之內容。烯基則如乙烯基、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、丁氧丙基、甲氧丁基、乙氧丁基、丙氧丁基、甲氧戊基、乙氧戊基、甲氧己基、甲氧庚基等等。

又，其他可取代之碳數 1 ~ 4 之直鏈或支鏈烷基例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基等，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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (73)

等，單環之芳香族則例如苯基、吡啶基、呋喃基等等。

具體而言，例如三氟甲烷磺酸二苯基鎘、三氟甲烷磺酸（p - t e r t - 丁氧苯基）苯基鎘、p - 甲苯磺酸二苯基鎘、p - 甲苯磺酸（p - t e r t - 丁氧苯基）苯基鎘、三氟甲烷磺酸三苯基鎘、三氟甲烷磺酸（p - t e r t - 丁氧苯基）二苯基鎘、三氟甲烷磺酸雙（p - t e r t - 丁氧苯基）苯基鎘、三氟甲烷磺酸三（p - t e r t - 丁氧苯基）鎘、p - 甲苯磺酸三苯基鎘、p - 甲苯磺酸（p - t e r t - 丁氧苯基）二苯基鎘、p - 甲苯磺酸雙（p - t e r t - 丁氧苯基）苯基鎘、p - 甲苯磺酸三（p - t e r t - 丁氧苯基）鎘、九氟丁烷磺酸三苯基鎘、丁烷磺酸三苯基鎘、三氟甲烷磺酸三甲基鎘、p - 甲苯磺酸三甲基鎘、三氟甲烷磺酸環己甲基（2 - 羰環己基）鎘、p - 甲苯磺酸環己甲基（2 - 氧環己基）鎘、三氟甲烷磺酸二甲基苯基鎘、p - 甲苯磺酸二甲基苯基鎘、三氟甲烷磺酸二環己基苯基鎘、p - 甲苯磺酸二環己基苯基鎘、三氟甲烷磺酸三萘基鎘、三氟甲烷磺酸環己甲基（2 - 羰環己基）鎘、三氟甲烷磺酸（2 - 降冰片烷基）甲基（2 - 羰環己基）鎘、乙烯雙〔甲基（2 - 羰環戊基）鎘三氟甲烷磺酸酯〕、1，2' - 萘基羧甲基四氫硫鹽三聚物等鎘鹽、雙（苯磺醯基）二偶氮甲烷、雙（p - 甲苯磺醯基）二偶氮甲烷、雙（二甲苯磺醯基）二偶氮甲烷、雙（環己磺醯基）二偶氮甲烷、雙（環戊磺醯基）二偶氮甲烷、雙（n - 丁基磺醯基）二偶氮甲烷、雙（異丁基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (74)

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)二偶氮甲烷、雙(t e r t - 戊基磺醯基)二偶氮甲烷、1 - 環己基磺醯基 - 1 - (t e r t - 丁基磺醯基)二偶氮甲烷、1 - 環己基磺醯基 - 1 - (t e r t - 戊基磺醯基)二偶氮甲烷、1 - t e r t - 戊基磺醯基 - 1 - (t e r t - 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 - 二苯基乙二肼、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 - (t e r t - 丁烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - o -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

線

五、發明說明 (75)

(全氟辛烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (環己烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (p - 氟基苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (p - t e r t - 丁基苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (二甲苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (苄烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟等乙二肟衍生物。雙萘基磺醯基甲烷、雙三氟甲基磺醯基甲烷、雙甲基磺醯基甲烷、雙乙基磺醯基甲烷、雙丙基磺醯基甲烷、雙異丙基磺醯基甲烷、雙 - p - 甲苯磺醯基甲烷、雙苯磺醯基甲烷等雙硫衍生物、2 - 環己基羧基 - 2 - (p - 甲苯磺醯基) 丙烷、2 - 異丙基磺醯基 - 2 - (p - 甲苯磺醯基) 丙烷等 β - 氧磺衍生物；二苯二磺、二環己基二磺等二磺衍生物、p - 甲苯磺酸 2, 6 - 二腈苯酯、p - 甲苯磺酸 2, 4 - 二腈苯酯等腈苯基磺酸酯衍生物；1, 2, 3 - 三(甲烷磺醯基氧) 苯、1, 2, 3 - 三(三氟甲烷磺醯基氧) 苯、1, 2, 3 - 三(p - 甲苯磺醯基氧) 苯等磺酸酯衍生物，N - 羥基琥珀醯亞胺基甲基磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺基三氟甲基磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺基磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺基丙基磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺基戊基磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺基辛基磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺基 - p - 茴香基磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺基 - α - 氯乙基磺酸酯、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (76)

N - 羥基琥珀醯亞胺基苯磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺基 - 2, 4, 6 - 三甲基苯基磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺基萘基磺酸酯、N - 羥基 - α - 苯基琥珀醯亞胺基甲基磺酸酯、N - 羥基馬來亞胺基甲基磺酸酯、N - 羥基馬來亞胺基乙基磺酸酯、N - 羥基 - 2 - 苯基馬來亞胺基甲基磺酸酯、N - 羥基戊二醯亞胺基甲基磺酸酯、N - 羥基戊二醯亞胺基苯基磺酸酯、N - 羥基酞醯亞胺基甲基磺酸酯、N - 羥基酞醯亞胺基苯基磺酸酯、N - 羥基酞醯亞胺基三氟甲烷磺酸酯、N - 羥基酞醯亞胺基 - p - 甲苯磺酸酯、N - 羥基 - 1, 8 - 萘醯亞胺基甲基磺酸酯、N - 羥基 - 1, 8 - 萘醯亞胺基苯基磺酸酯、N - 羥基 - 5 - 降冰片烷基 - 2, 3 - 二羧亞胺基甲基磺酸酯、N - 羥基 - 5 - 降冰片烷基 - 2, 3 - 二羧亞胺基三氟甲烷磺酸酯、N - 羥基 - 5 - 降冰片烷基 - 2, 3 - 二羧亞胺基 - p - 甲苯磺酸酯等 N - 羥亞胺基化合物之磺酸酯衍生物等、三氟甲烷磺酸三苯基鎢、三氟甲烷磺酸 (p - t e r t - 丁氧苯基) 二苯基鎢、三氟甲烷磺酸三 (p - t e r t - 丁氧苯基) 鎢、p - 甲苯磺酸三苯基鎢、p - 甲苯磺酸 (p - t e r t - 丁氧苯基) 二苯基鎢、p - 甲苯磺酸三 (p - t e r t - 丁氧苯基) 鎢、三氟甲烷磺酸三萘基鎢、三氟甲烷磺酸環己基甲基 (2 - 羧環己基) 鎢、三氟甲烷磺酸 (2 - 降冰片烷基) 甲基 (2 - 羧環己基) 鎢、1, 2' - 萘羧甲基四氫硫苯基三聚物等鎘鹽、雙 (苯磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (p - 甲苯磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (環己基磺醯基)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明 (77)

二偶氮甲烷、雙 (n - 丁基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (異丁基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (s e c - 丁基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (n - 丙基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (異丙基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (t e r t - 丁基磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (n - 丁基磺醯基) - α - 二甲基乙二肟等乙二肟衍生物、雙萘基磺醯基甲烷等雙磺衍生物，N - 羥基琥珀醯亞胺基甲基磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺基三氟甲基磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺基丙基磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺基異丙基磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺基戊基磺酸酯、N - 羥基琥珀醯亞胺基 - p - 甲苯磺酸酯、N - 羥基 - 1, 8 - 萘醯亞胺基磺酸酯、N - 羥基 - 1, 8 - 萘醯胺苯基磺酸酯等 N - 羥基亞胺化合物之磺酸酯衍生物為佳。又，上記酸產生劑可單獨 1 種或 2 種以上組合使用。鎘鹽有提高矩形性之優良效果，二偶氮衍生物及乙二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，對基礎樹脂 100 份較佳為 0.1 ~ 15 份，更佳為 0.5 ~ 8 份。少於 0.1 份時會產生感度不佳之情形，多於 15 份時因鹼溶解速度降低而可能造成光阻材料解像性降低之情形，又因單體成份過剩而會使耐熱性降低。

本發明之光阻材料，可再添加 (D) 溶解控制劑，溶解控制劑為，平均分子量為 100 ~ 1,000，較佳為 150 ~ 800，且分子內具有 2 個以上苯酚性羥基之化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

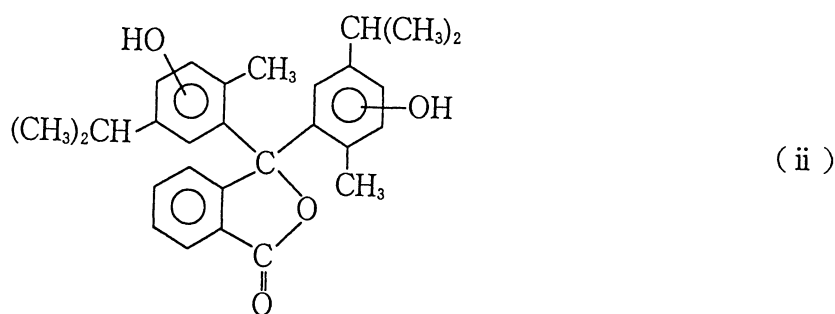
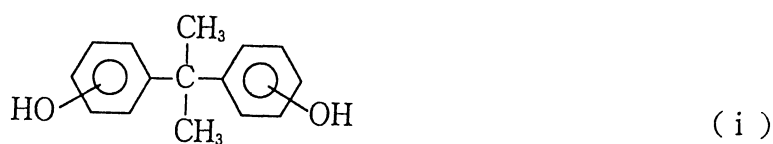
訂

五、發明說明 (78)

合物，其中該苯酚性羥基之氫原子受酸不穩定基以全體平均之 0 ~ 100 莫耳 % 之比例取代，或為分子內具有羧基之化合物，其中該羧基之氫原子受酸不穩定基以全體平均之 80 ~ 100 莫耳 % 之比例取代所得之化合物。

又，苯酚性羥基或羧基之氫原子受酸不穩定基之取代率，平均為苯酚性羥基或羧基全體之 0 莫耳 % 以上，較佳為 30 莫耳以上，又，其上限為 100 莫耳 %，更佳為 80 莫耳 %。

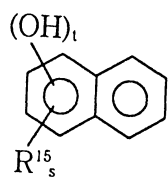
此時，具有 2 個以上苯酚性羥基之化合物或羧基之化合物，例如下式 (i) ~ (x i v) 所示基團所示。



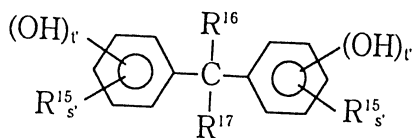
(請先閱讀請背面之注意事項再填寫本頁)

訂

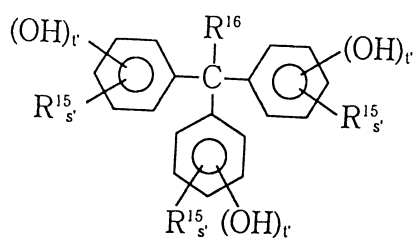
五、發明說明 (79)



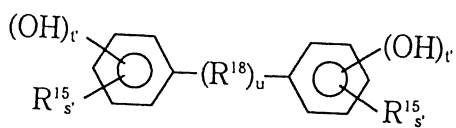
(iii)



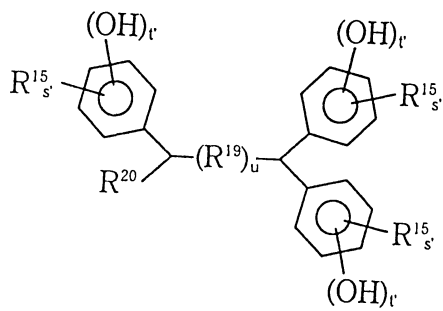
(iv)



(v)



(vi)



(vii)

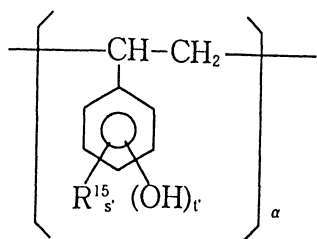
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

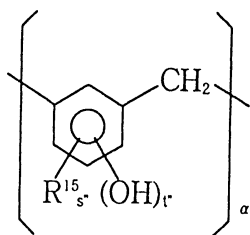
訂

線

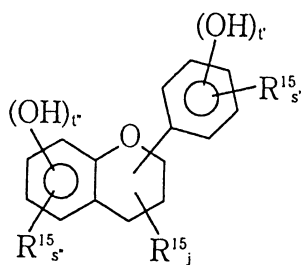
五、發明說明 (80)



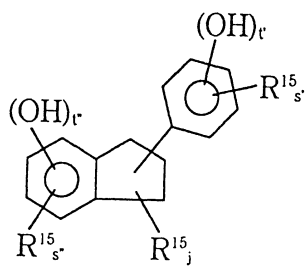
(viii)



(ix)



(x)

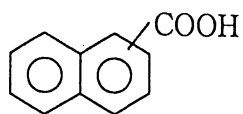


(xi)

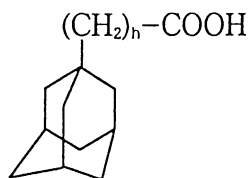
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

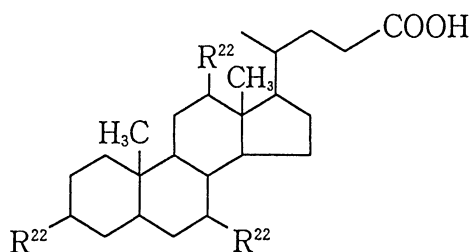
五、發明說明 (81)



(xii)



(xiii)



(xiv)

(其中, R^{15} 、 R^{16} 各自為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈烷基或烯基, R^7 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈烷基或烯基, 或為 $-(R^{21})_h-COOH$, R^{18} 為 $-(CH_2)_i-$ ($i = 2 \sim 10$)、碳數 6 ~ 10 之伸芳基、羧基、磺醯基、氧原子或硫原子, R^{19} 為碳數 1 ~ 10 之伸烷基, 碳數 6 ~ 10 之伸芳基、羧基、磺醯基、氧原子或硫原子、 R^{20} 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈之烷基、烯基、各自受羥基取代之苯基或萘基、 R^{21} 為碳數 1 ~ 10 之直鏈或支鏈伸烷基, R^{22} 為氫原子或羥基。又, j 為 0 ~ 5 之整數, u 、 h 為 0 或 1。 s 、 t 、 s' 、 t' 、 s'' 、 t'' 各自滿足 $s + t = 8$, $s' + t' = 5$, $s'' + t'' = 4$, 且各苯基骨架中至少有 1 個羥基之數, α 為式 (viii)、(ix) 之化合物中分子量為 100 ~ 1,000 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 (82)

上式中 R^{15} 、 R^{16} 例如為氫原子、甲基、乙基、丁基、丙基、乙炔基、環己基、 R^{17} 例如為與 R^{15} 、 R^{16} 相同之基團或 $-COOH$ ， $-CH_2COOH$ ， R^{18} 例如為伸乙基、伸苯基、羧基、磺基、氧原子、硫原子等， R^{19} 例如為伸甲基、或與 R^{18} 相同之基團， R^{20} 例如為氫原子、甲基、乙基、丁基、丙基、乙炔基、環己基、各自受羥基取代之苯基、萘基等等。

其中，作為溶解控制劑之酸不穩定基，例如上記式 (4) 所示基團，式 (5) 所示基團、碳數 4 ~ 20 之 3 級烷基，各烷基之碳數為 1 ~ 6 之三烷基甲矽烷基、碳數 4 ~ 20 之羧烷基等等。

上述溶解控制劑之添加量，以對基礎樹脂 100 份為 0 ~ 50 份，較佳為 5 ~ 50 份，最佳為 10 ~ 30 份，且可單獨或 2 種以上混合使用。添加量未達 5 份時會使解像性無法提升，超過 50 份時會使圖型之膜減少，而會使解像度降低。

又，上述溶解控制劑為具有苯酚性羥基或羧基之化合物與基礎樹脂相同般使其與酸不穩定基產生化學反應而合成製得。

本發明之光阻材料，可以添加平均分子量未達 1,000，且分子內具有羧基之化合物，其中該羧基中氫原子受酸不穩定基以全體平均 0 % 以上 100 % 以下之比例取代。

此時，所述以酸不穩定基將羧基中氫原子部份取代之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

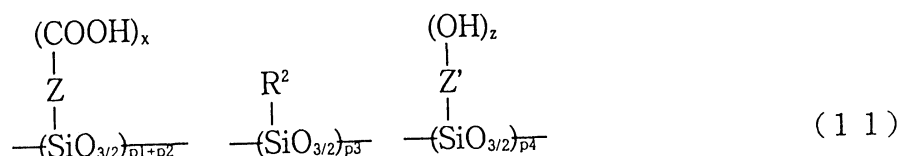
裝

訂

錄

五、發明說明 (83)

化合物，為由具有下式 (1 1) 之重覆單位，且重量平均分子量為 1,000 以下之化合物所選出之 1 種或 2 種以上化合物為佳。



(式中，Z、Z'、R²、p₁、p₂、p₃、p₄、x、z 具有與前述內容相同之意義)。

其中，上記溶解控制劑之酸不穩定基例如，上式 (4) 所示基團，上式 (5) 所示基團、碳數 4 ~ 20 之 3 級烷基，各烷基之碳數為 1 ~ 6 之三烷基甲矽烷基、碳數 4 ~ 20 之羧烷基等。

上述另一溶解控制劑之添加量為，對含有上述溶解控制劑之全體溶解控制劑之基礎樹脂 100 份為 0 ~ 50 份、特別是 0 ~ 30 份，又以 0 ~ 5 份之範圍為最佳。

又，上述之另一溶解控制劑，可與基礎樹脂相同般，將具有羧基之化合物與酸不穩定基進行化學反應而合成。

又，溶解控制劑 (D) 因並不損及耐等離子蝕刻性，而適用於聚矽氧烷化合物。聚矽氧烷化合物之溶解控制劑，以使用下式 (1 2) ~ (1 4) 所示聚矽氧烷化合物且其羧基或羥基具有 t e r t - 丁基或 t e r t - 丁氧羧甲基保護者為佳。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

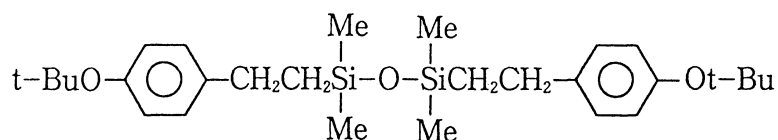
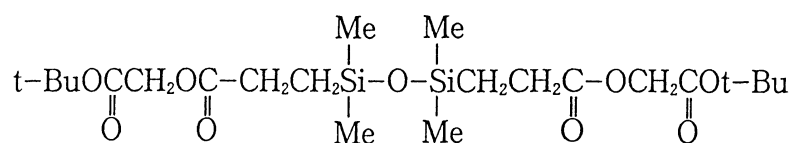
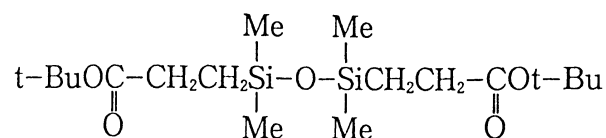
五、發明說明 (84)



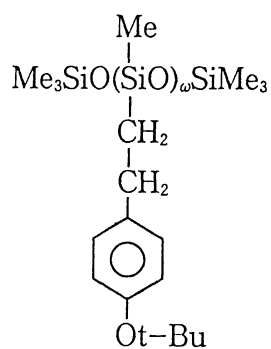
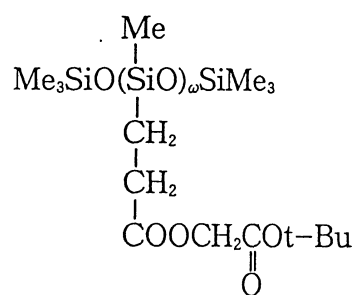
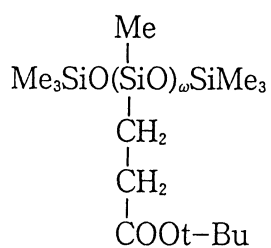
(式中， R^{10} 為甲基或苯基， R^{11} 為羧乙基或 p-羥苯烷基（其中，烷基為碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基）；E 為三甲基甲矽烷基、三苯基甲矽烷基或 $-SiR^{10}R^{11}$ （ R^{10} 、 R^{11} 具有與上記內容相同之意義）基； γ 為 0 ~ 50 之整數、 δ 為 1 ~ 50 之整數、 ϵ 為 3 ~ 10 之整數）。

上式 (12) ~ (14) 之聚矽氧烷化合物且其羧基或羥基受鹼可溶性基（tert-丁基或 tert-丁氧羰甲基）保護之聚矽氧烷化合物，各例如下記 A ~ C 群之化合物。其中，Me 為甲基、而 t-Bu 為 tert-丁基）。

五、發明說明 (85)

A群

【化 7 4】

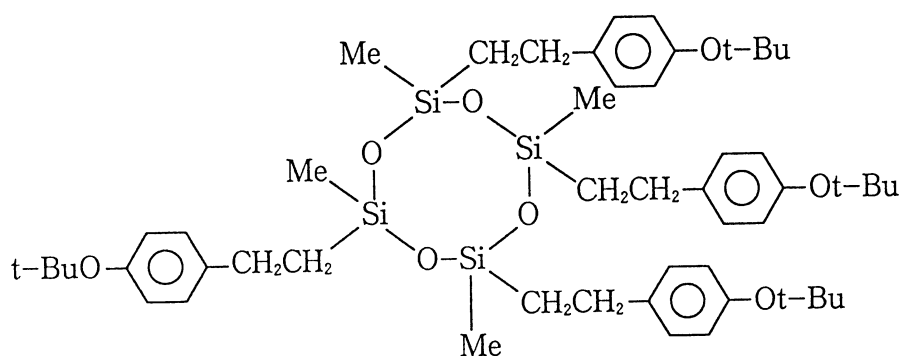
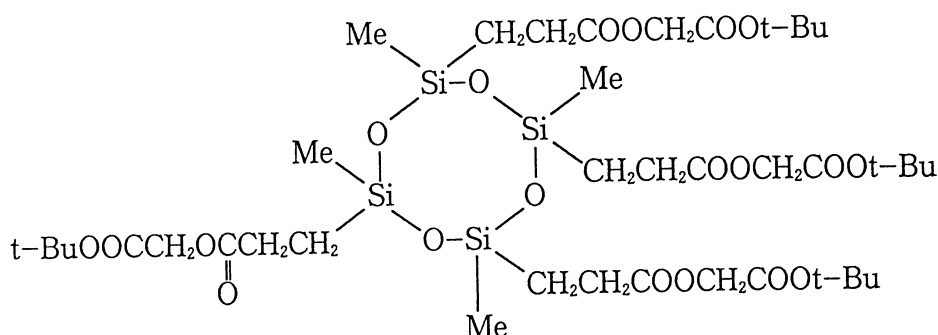
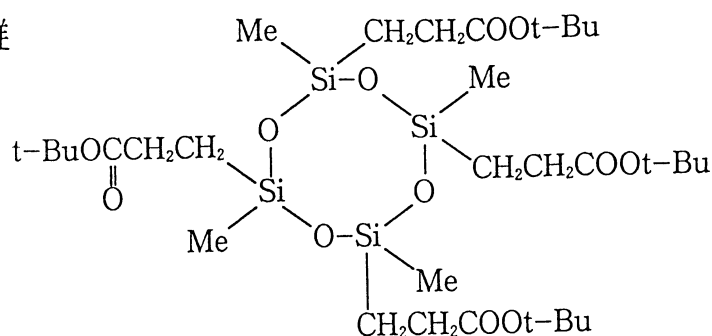
B群

(ωは1~50)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (86)

C群

溶解控制劑之含量以對基礎樹脂全體為 40 重量 % 以下為佳，特別是以 10 ~ 30 重量 % 為更佳。超過 40 重量 % 時，光阻膜之耐氧等離子蝕刻性將會顯著降低，而會有無法使用 2 層光阻膜之情形。

又，本發明之光阻材料，可添加 (E) 成份之鹼性化合物。

作為 (E) 添加劑之鹼性化合物，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，而添加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (87)

此鹼性化合物可抑制光阻膜中酸之擴散速度使解像度提高，抑制曝光後之感度變化，降低基板或環境之依賴性，提高曝光之寬容度或圖型之外觀等。

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、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、*t*-丁基胺、戊基胺、*t*-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、亞甲基二胺、亞乙基二胺、四乙基基戊胺等；第2級脂肪族胺類例如，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*-二甲基亞甲基二胺、*N*，*N*-二甲基亞甲基二胺、*N*，*N*-二甲基四亞乙基戊胺等；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

五、發明說明 (88)

胺、N，N，N'，N'－四甲基亞甲基二胺、N，N，N'，N'－四甲基亞甲基二胺、N，N，N'，N'－四甲基四亞乙基戊胺等。

又，混合胺類例如，二甲基乙基胺、甲基乙基丙基胺、戊基胺、苄基胺、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、2H－吡咯、1－甲基吡咯、2，4－二甲基吡咯、2，5－二甲基吡咯、N－甲基吡咯等）、噁唑衍生物（例如噁唑、異噁唑等）、噻唑衍生物（例如噻唑、異噻唑等）、咪唑衍生物（例如咪唑、4－甲基咪唑、4－甲基－2－苯基咪唑等）、吡啶衍生物、呋喃衍生物、吡咯啉衍生物（例如吡咯啉、N－甲基吡咯啉、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－丁基吡啶）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

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (90)

— (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 - 哌啶醇、 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) 肽醯亞胺、 N - (2 - 羥乙基) 異尼古丁醯胺等等。醯胺衍生物例如，甲醯胺、 N - 甲基醯胺、 N, N - 二甲基醯胺、乙醯胺、 N - 甲基乙醯胺、 N, N - 二甲基乙醯胺、丙醯胺、戊醯胺等。亞胺衍生物則例如酞醯亞胺、琥珀醯醇亞胺、馬來亞胺等等。

又，可再添加式 (1 5) 及 (1 6) 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、支鏈或環狀之碳數 1 ~ 20 之伸烷基、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} 為氫原子、碳數 1 ~ 20 之烷基或氨基， R^{44} 與 R^{45} 、 R^{45} 與 R^{46} 、 R^{44} 與 R^{46} 、 R^{44} 與 R^{45} 與 R^{46} 、 R^{49} 與 R^{50} 可各自鍵結形成環。S

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (91)

． T ． U 各自為 0 ~ 20 之整數。但當 S ． T ． U = 0 時， R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} 不含氫原子）。

其中， R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{47} 、 R^{48} 之伸烷基可為碳數 1 ~ 20，較佳為 1 ~ 10，更佳為碳數 1 ~ 8 之伸烷基，具體而言，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、環伸己基等等。

又， R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} 之烷基例如，碳數 1 ~ 20，較佳為 1 ~ 8，更佳為碳數 1 ~ 6 之烷基，其可為直鏈、支鏈、或環狀。具體而言例如，甲基、乙基、n - 丙基、異丙基、n - 丁基、異丁基、tert - 丁基、n - 戊基、異戊基、己基、壬基、癸基、月桂烷基、十三烷基、環戊基、環己基等。

又， R^{44} 與 R^{45} 、 R^{45} 與 R^{46} 、 R^{44} 與 R^{46} 、 R^{44} 與 R^{45} 與 R^{46} 、 R^{49} 與 R^{50} 形成環時，於環之碳數為 1 ~ 20，更佳為 1 ~ 8，最佳為 1 ~ 6，又此些環之碳數 1 ~ 6，特別是 1 ~ 4 之烷基可具有支鏈。

S ． T ． U 各自為 0 ~ 20 之整數，更佳為 1 ~ 10，最佳為 1 ~ 8 之整數。

上述 (15)、(16) 之化合物其具體例如，反 { 2 - (甲氧甲氧基) 乙基 } 胺、反 { 2 - (甲氧乙氧基) 乙基 } 胺、反 { 2 - { (2 - 甲氧乙氧基) 甲氧基 } 乙基 } 胺、反 { 2 - (2 - 甲氧乙氧基) 乙基 } 胺、反 { 2 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (92)

(1 - 甲氧乙氧基) 乙基 } 胺、反 { 2 - (1 - 乙氧乙氧基) 乙基 } 胺、反 { 2 - (1 - 乙氧丙氧基) 乙基 } 胺、反 [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 [8, 5, 5] 二十烷, 1, 4, 10, 13 - 四氧 - 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 等等。特別是 3 級胺、苯胺衍生物、吡咯烷衍生物、吡啶衍生物、喹啉衍生物、氨基酸衍生物、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、反 { 2 - (甲氧甲氧基) 乙基 } 胺、反 { (2 - (2 - 甲氧乙氧基) 乙基 } 胺、反 [2 - { (2 - 甲氧乙氧基) 甲基 } 乙基] 胺、1 - 氮雜 - 15 - 冠 - 5 等為佳。

上記鹼性化合物之添加量，以對酸產生劑 1 份為 0.01 ~ 10 份，較佳為 0.01 ~ 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 份時解像度或感度皆會降低。

又，本發明之光阻材料，可再添加 (F) 成份之分子內具有 $\equiv C - COOH$ 基之化合物。

此 (F) 成份之分子內具有 $\equiv C - COOH$ 基之化合物，例如可使用由下記 I 群及 II 群中所選出之 1 種或 2 種以上之化合物，但並不限定於此些物質。添加 (F) 成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (93)

份後，可提高光阻之 P E D 安定性，並可改善氮化膜基板
上之邊緣捲曲等問題。

〔 I 群 〕

下記式 (1 7) ~ (2 6) 所示化合物中苯酚性羥基
中氫原子之一部份或全部受 $-R^{51}-COOH$ (R^{51} 爲碳
數 1 ~ 1 0 之直鏈或支鏈伸烷基) 所取代，且分子中苯酚
性羥基 (c) 與 $\equiv C-COOH$ 所示基團 (D) 之莫耳比
 $C / (C + D) = 0.1 \sim 1.0$ 之化合物。

〔 I I 群 〕

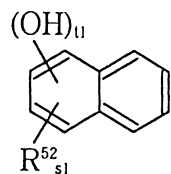
下式 (2 7) ~ (3 1) 所示之化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

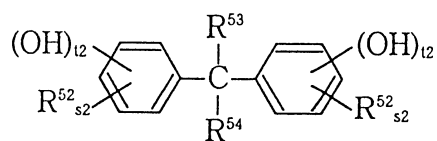
訂

五、發明說明 (94)

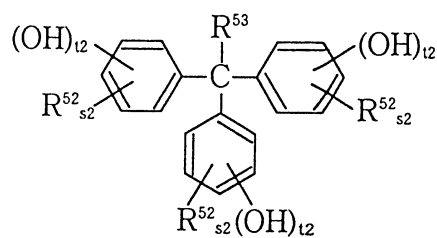
[I 群]



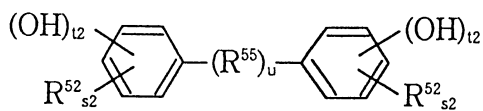
(1 7)



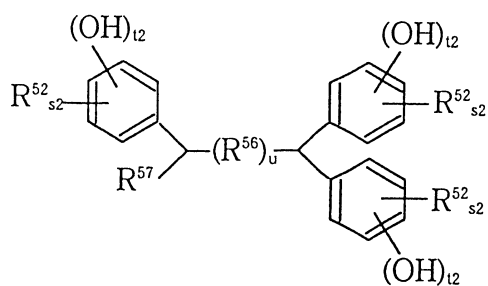
(1 8)



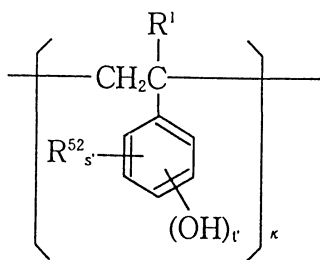
(1 9)



(2 0)



(2 1)



(2 2)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (95)



(其中， R^1 為氫原子或甲基， R^{52} 、 R^{53} 各自為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈烷基或烯基， R^{54} 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈烷基或烯基，或

— $(R^{59})_h - COOR'$ 基 (R' 為氫原子或

— $R^{59} - COOH$)、 R^{55} 為 — $(CH_2)_i -$ ($i = 2 \sim 10$)，碳數 6 ~ 10 之伸芳基、羰基、磺酸基、氧原子或硫原子、 R^{56} 為碳數 1 ~ 10 之伸烷基、碳數 6 ~ 10 之伸芳基、羰基、磺酸基、氧原子或硫原子、 R^{57} 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈烷基、烯基、各自受羥基取代之苯基或萘基、 R^{58} 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈

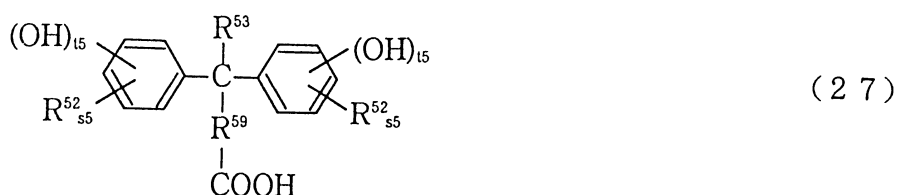
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (96)

或支鏈烷基或烯基或 $-R^{59}-COOH$ 基。 R^{59} 為碳數 1 ~ 10 之直鏈或支鏈伸烷基。 j 為 0 至 5 之整數， 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 $s_1 + t_1 = 8$ 、 $s_2 + t_2 = 5$ 、 $s_3 + t_3 = 4$ 、 $s_4 + t_4 = 6$ ，且各苯基骨架中至少有 1 個為羟基之數。 κ 為式 (23) 化合物中重量平均分子量為 1,000 ~ 5,000 之數， λ 為式 (24) 化合物中重量平均分子量為 1,000 ~ 5,000 之數。

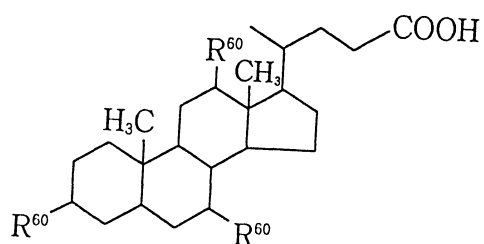
[I I 群]



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (97)



(31)

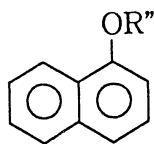
(R^{52} 、 R^{53} 、 R^{59} 具有與前記內容相同之意義。 s_5 、 t_5 為滿足 $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ 且 $s_5 + t_5 = 5$ 之數。又， R^{60} 為氫原子或羥基， h^1 為 0 或 1)。

上述 (F) 成份之具體例如下記式 V I I I - 1 ~ 14 及 I X - 1 ~ 10 所示化合物，但並不侷限於此些化合物。

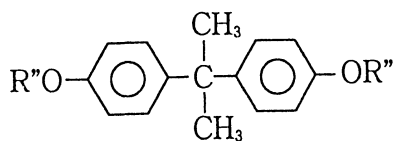
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

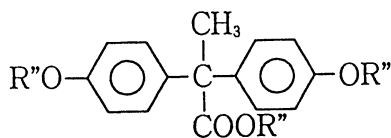
五、發明說明 (98)



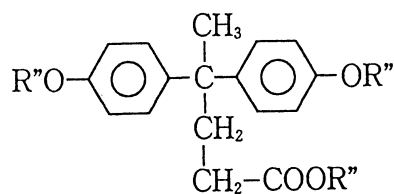
[VIII-1]



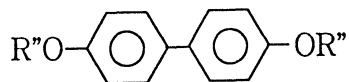
[VIII-2]



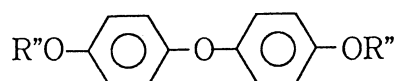
[VIII-3]



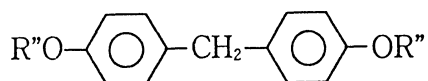
[VIII-4]



[VIII-5]



[VIII-6]

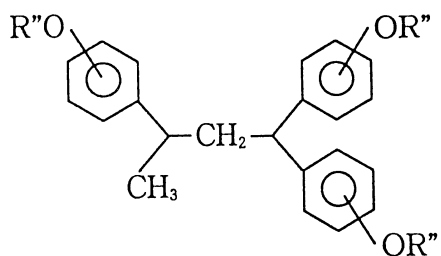


[VIII-7]

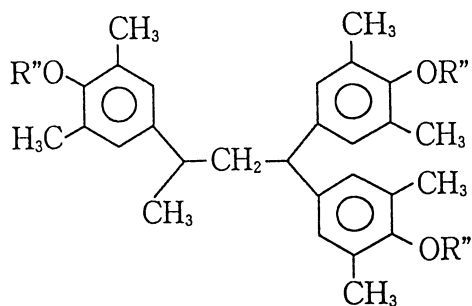
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

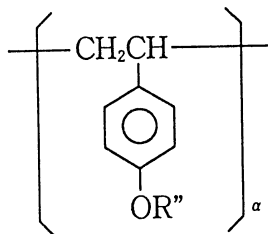
五、發明說明 (99)



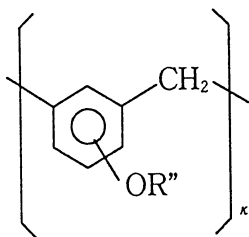
[VIII-8]



[VIII-9]



[VIII-10]



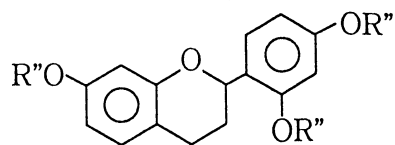
[VIII-11]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

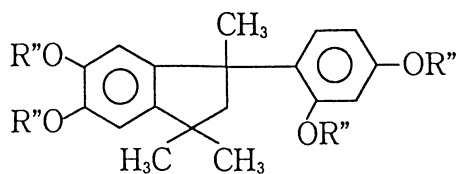
裝

訂

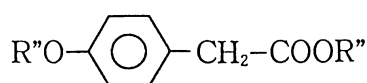
五、發明說明 (100



[VIII-12]

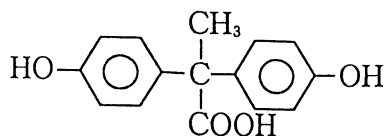


[VIII-13]

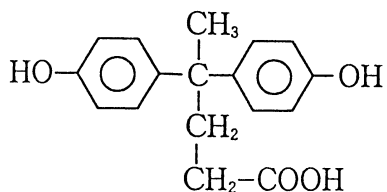


[VIII-14]

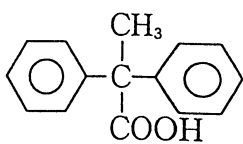
(其中， R'' 為氫原子或 CH_2COOH 基，各化合物中 R'' 之 10 ~ 100 莫耳 % 為 CH_2COOH 基， α 、 κ 具有與前述內容相同之意義。)



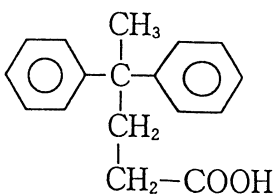
[IX-1]



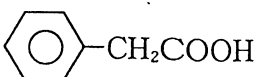
[IX-2]



[IX-3]



[IX-4]

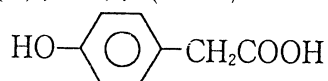


[IX-5]

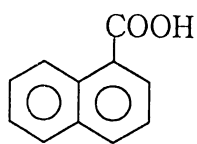
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

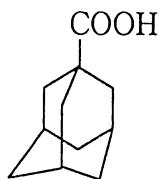
五、發明說明 (101)



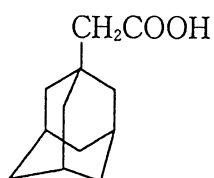
[IX-6]



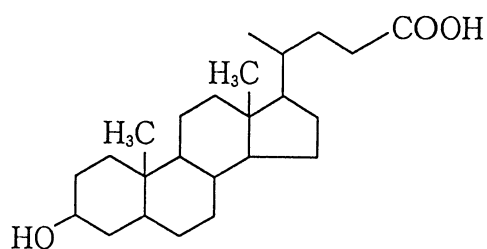
[IX-7]



[IX-8]



[IX-9]



[IX-10]

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

上述分子內具有 $\equiv C - COOH$ 基之化合物的添加量，一般對基礎樹脂 100 份為 0 ~ 5 份，較佳為 0.1 ~ 5 份，更佳為 0.1 ~ 3 份。最佳為 1 ~ 2 份，超過 5 份時會使光阻材料之解像性降低。

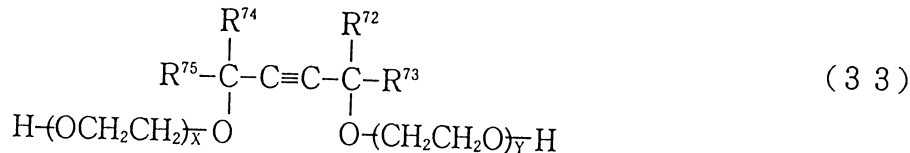
又，本發明之光阻材料，可再添加 (G) 成份之炔醇衍生物，此一添加可提高保存之安定性。

炔醇衍生物以使用下式 (32)、(33) 所示化合物為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (102



(式中， R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 各自為氫原子、或碳數1～8之直鏈、支鏈或環狀烷基、 x 、 y 為0或正數，且為滿足 $0 \leq X \leq 30$ ， $0 \leq Y \leq 30$ ， $0 \leq X + Y \leq 40$ 之值)。

炔醇衍生物較佳者為過苯酚61，過苯酚82，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，以對光阻組成物100重量%中為0.01～2重量%，更佳為0.02～1重量%。少於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。

又，本發明中除含上記（A）～（G）成分之光阻材料以外之不同光阻材料，即除

（A）上記之有機溶劑、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

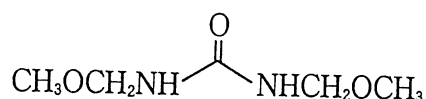
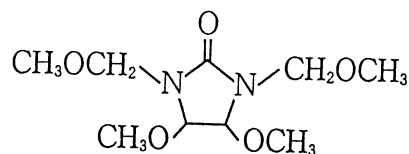
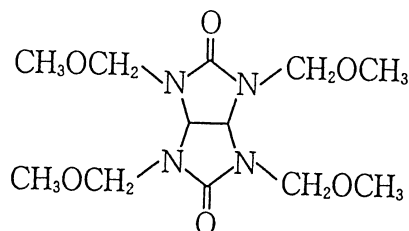
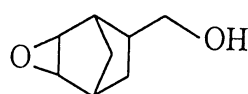
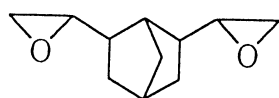
五、發明說明 (103)

(B) 上記之高分子聚矽氧化合物、

(C) 上記之酸產生劑、

以外，尚提供一種另外再含因酸作用產生交聯之化合物 (H) 之光阻材料。

其中，因酸作用產生交聯之化合物 (H) 例如下記環氧系化合物、尿素系化合物等。



因酸作用產生交聯之化合物之添加量，以對基礎樹脂 100 份較佳為 5 ~ 95 份，更佳為 15 ~ 85 份，最佳為 20 ~ 75 份。未達 5 份時，不易產生充分之交聯反應而易引起殘膜率降低、圖型之彎曲、膨脹等現象。又超過 95 份時會使殘渣過多而易引起顯像性惡化等現象。

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成份作為界面活性劑。且，此任意成份之添加量為在不防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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (104)

聚氧乙烯醇、氟化烷酯、全氟烷基胺氧化物，全氟烷基 E O 附加物，含氟有機矽氧烷系化合物等。例如氟萊特「F C - 4 3 0」、「F C - 4 3 1」（皆為住友 3 M 公司製）、沙氟隆「S - 1 4 1」、「S - 1 4 5」（皆為旭硝子公司製）、優尼但「D S - 4 0 1」、「D S - 4 0 3」、「D S - 4 5 1」（皆為大金工業公司製）、美格氟「F - 8 1 5 1」（大日本油墨公司製）、「X - 7 0 - 0 9 2」、「X - 7 0 - 0 9 3」（皆為信越化學工業公司製）等等。其中較佳者為氟萊特「F C - 4 3 0」（住友 3 M 公司製）、「X - 7 0 - 0 9 3」（信越化學工業公司製）等等。

使用本發明之增強化學性正型光阻材料形成圖案之方法，可採用公知之石版印刷技術等等，例如於晶圓等基板上以旋轉塗佈方式塗佈厚度 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 之膜，將其於熱壓板上以 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 10$ 分鐘、較佳為 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 5$ 分鐘先行預熱，其次在上記光阻膜上覆蓋欲形成目的圖案之光罩，以波長 300 nm 以下之遠紫外線、激元激光、X 線等高能量線或電子射線在曝光量 $1 \sim 200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 左右，較佳為 $10 \sim 100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 左右之照射後，並在熱壓板上以 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 5$ 分鐘、較佳為 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 3$ 分鐘之後照射烘烤（P E B）。其後使用 $0.1 \sim 5\%$ ，較佳為 $2 \sim 3\%$ 四甲基銨氫氧化物（T M A H）等鹼性水溶液之顯影液，以 $1 \sim 3$ 分鐘、較佳為 $0.5 \sim 2$ 分鐘間，以浸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (105)

漬 (d i p) 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，本發明材料最適合以特別是以高能量線中之 254 ~ 193 nm 之遠紫外線或激元激光，X 線及電子射線等描繪微細之圖型。又，在上記範圍之上限或下限以外時，可能無法得到目的之圖案。

且，本發明之光阻材料若以本發明之高分子聚矽氧烷化合物作為基礎樹脂時，則具有優良之耐醇素等離子蝕刻特而適合用於 2 層之光阻材料。

即，依照一般方法，在基板上形成厚有機聚合物層為下層光阻後，再將本發明之光阻溶液旋轉塗佈於其上。上層之本發明光阻層依上記相同方法形成圖型後，可以在進行蝕刻時對下層光阻進行選擇性之蝕刻，而可使上層之光阻圖型同時於下層形成。

又，下層光阻可使用酚醛清漆樹脂系之正型光阻，於基板上塗佈後，進行 200℃，1 小時之熱烘烤，即可防止與聚矽氧烷系光阻間之混融現象。

以本發明之高分子聚矽氧烷化合物作為基礎樹脂之正型光阻材料，因可感應高能量線，且具有優良感度、解像性等，故適合用於以電子線或遠紫外線之微細加工。特別是 ArF 激元激光，KrF 激元激光等曝光波長之吸收度較小，故特徵為容易形成微細及對基板垂直之圖型。又，具有優良之耐氧等離子蝕刻特性，因此由下層光阻膜與塗佈於其上之光阻膜所形成之 2 層光阻，可具有對微細的圖

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (106)

型得到較高縱橫比之效果。

(實施例 I)

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

[合成例 1] 聚 (3 - 羧基環己基倍半矽氧烷) 之合成

將 3 - 三氯甲矽烷基 - 1 - 環己烷羧基甲酯 150.0 g (0.544 mol) 溶於甲苯 150 g 中，於室溫下攪拌中滴入 300 g 水中。滴下終了後，由反應混合物中分離酸性水層，其次以 1 ℓ 水對有機層進行洗淨，水層形成中性後再進行 2 次水洗。有機層以蒸發器去除溶媒。此濃縮液於 200℃，2 小時之加熱下進行聚合。聚合物在加入四氫呋喃 800 g 後將所得之溶解物滴入 10% 氫氧化鈉溶液 1,000 g 中，經 40℃ 3 小時之加熱，將甲酯基進行加水分解。以鹽酸使其呈酸性而析出聚合物，經過濾、乾燥，得產量 83.4 g 之聚 (3 - 羧基環己基倍半矽氧烷)。所得聚合物之重量平均分子量為 3,000。

[合成例 2] 聚 [(3 - 羧基環己基倍半矽氧烷) - (環己基倍半矽氧烷)] 之合成

將 3 - 三氯甲矽烷基 - 1 - 環己基羧酸甲酯 75.0

五、發明說明 (107)

g (0 . 2 7 2 莫耳) 與環己基三氯甲矽烷 5 9 . 2 g (0 . 2 7 2 莫耳) 溶入 1 5 0 g 甲苯中，並滴入於室溫下攪拌之 3 0 0 g 水中。滴入終了後，將反應混合物分離酸性水層，其次以 1 ℓ 水對有機層進行洗淨，水層形成中性後再進行 2 次水洗。有機層以蒸發器去除溶媒。此濃縮液於 2 0 0 ℃、2 小時之加熱下進行聚合。聚合物在加入四氫呋喃 8 0 0 g 後將所得之溶解物滴入 1 0 % 氫氧化鈉溶液 1 0 0 0 g 中，經 4 0 ℃、3 小時之加熱後，對甲酯進行加水分解。以鹽酸使其呈酸性而析出聚合物，經過濾、乾燥、得產量 8 2 . 0 g 之聚 [(3 - 羧基環己基倍半矽氧烷) - (環己基倍半矽氧烷)]。所得聚合物之重量平均分子量為 3 , 5 0 0。又，以 $^1\text{H} - \text{NMR}$ 分析得知，3 - 羧基環己基倍半矽氧烷 / 環己基倍半矽氧烷之組成比為 5 0 / 5 0 (莫耳比)。

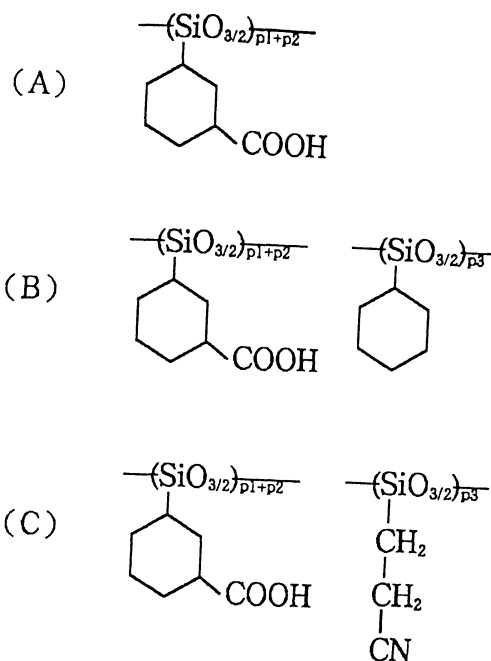
(合成例 3 ~ 8)

依合成例 1 , 2 之方法製得表 1 所示之聚矽氧烷聚合物。所得聚合物之重量平均分子量，組成比例則如表 1 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

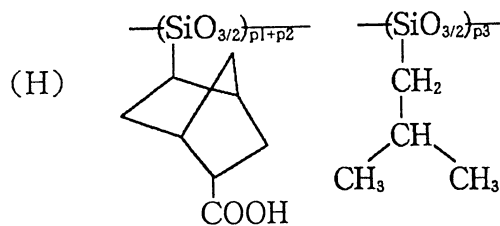
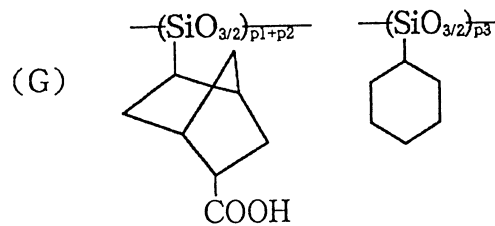
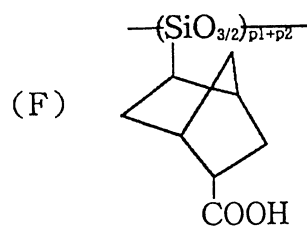
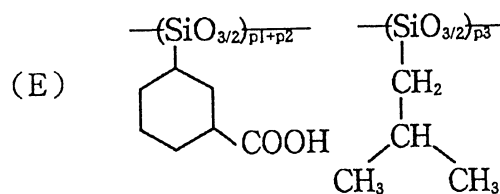
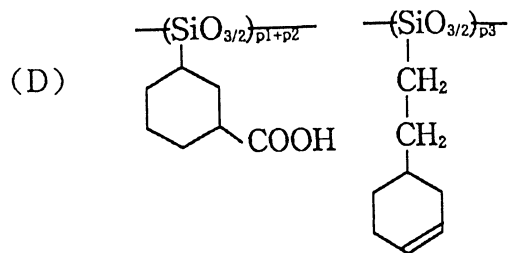
五、發明說明 (108)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (109)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (119)

〔 表 1 〕

合 成 例	酸 不 穩 定 基 導 入 前 之 聚 合 物		
	聚 合 物	(p1+p2)/p3(莫耳比)	Mw
1	(A)	100/0	3,000
2	(B)	50/50	3,500
3	(C)	70/30	3,400
4	(D)	50/50	12,000
5	(E)	60/40	3,300
6	(F)	100/0	3,200
7	(G)	50/50	4,500
8	(H)	60/40	3,800

〔 合 成 例 9 〕

取合成例 1 所得聚合物 50 g 溶於四氫呋喃 180 ml，添加定量之 p 甲苯磺酸作為觸媒，於 20℃ 攪拌下添加乙基乙烯醚 15.0 g，經反應 1 小時後，以濃氨水中中和，再將中和液滴入 5 L 水中，得白色固體。將其過濾後，溶於丙酮 100 ml 中，再滴入 5 L 水中，過濾後進行真空乾燥。將所得聚合物 60 g 溶於四氫呋喃 560 ml 中，添加 1 氫化苯駢三唑 34.0 g，二異丙基羧基二亞胺 31.6 g 後，再添加乙醇胺 7.7 g。於 30℃ 下反應 5 小時後，濃縮再滴入 3 L 水中，得白色固體。將其過濾後，溶於丙酮 50 ml 中，再滴入 3 L 水中，過濾後進行真空乾燥，得聚合物。所得聚合物具有下記示性式（

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (111)

P o l y m . 1) 所示結構，以 $^1\text{H N M R}$ 分析得知，高分子化合物之羧基中氫原子之 50% 為乙氧乙基化，50% 則被 $-\text{N H C H}_2\text{C H}_2\text{O H}$ 所取代。

〔合成例 10〕

取合成例 1 所得聚合物 50 g 溶於四氫呋喃 450 ml，添加定量之 p 甲苯磺酸作為觸媒，於 20℃ 攪拌下滴入乙烯-1-丙烯醚 12.0 g，2 小時後，再滴入 1,4-丁二醇二乙烯醚 8.7 g，經反應 30 分鐘後，以濃氨水中和，再將中和液滴入 5 L 水中，得白色固體。將其過濾後，溶於丙酮 100 ml 中，再滴入 5 L 水中，過濾後進行真空乾燥。將所得聚合物 60 g 溶於四氫呋喃 560 ml 中，添加 1-氫化苯駢三唑 34.0 g，二異丙基羧基二亞胺 31.6 g 後，再添加 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇 26.3 g。於 30℃ 下反應 5 小時後，濃縮再滴入 3 L 水中，得白色固體。將其過濾後，溶於丙酮 50 ml 中，再滴入 3 L 水中，過濾後進行真空乾燥，得聚合物。所得聚合物具有下記示性式 (P o l y m . 2) 所示結構，以 $^1\text{H N M R}$ 分析得知，高分子化合物之羧基中氫原子之 40% 為乙氧丙基化，20% 具有交聯結構，40% 則被 $\text{N H C (C H}_3\text{) (C H}_2\text{O H)}_2$ 所取代。

〔合成例 11 ~ 18〕

於合成例 9、10 中，使用合成例 1 ~ 8 之任一聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

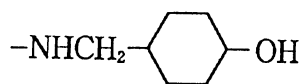
線

五、發明說明 (112)

物，除乙基乙烯醚及乙醇胺以經導入 P o l y m . 3 ~ 1 0 所示之酸不穩基及式 (2 b) 所示基團之化合物取代，及將 1, 4 - 丁二醇二乙基醚以 1, 4 - 雙 [(乙基氧基) 甲基] 環己烷取代以外，其他皆依相同方法製得下記示性式 (P o l y m . 3 ~ 1 0) 所示聚矽氧烷聚合物。

[合成例 1 9]

取合成例 1 所得聚合物 5 0 g 溶於四氫呋喃 4 5 0 ml，添加 6 9 . 7 g 無水三氟乙酸後，於 2 0 ℃ 攪拌下滴入 t - 丁基醇 1 7 . 2 g。經反應 5 小時後，以濃氨水中和，再將中和液滴入 5 L 水中，得白色固體。將其過濾後，溶於丙酮 1 0 0 ml 中，再滴入 5 L 水中，過濾後進行真空乾燥。將所得聚合物 6 0 g 溶於四氫呋喃 5 6 0 ml 中，添加 1 氫化苯駢三唑 3 4 . 0 g，二異丙基羧基二亞胺 3 1 . 6 g 後，再添加 4 氫甲基 1 環己醇 1 9 . 5 g。於 3 0 ℃ 下反應 5 小時後，濃縮再滴入 3 L 水中，得白色固體。將其過濾後，溶於丙酮 5 0 ml 中，再滴入 3 L 水中，過濾後進行真空乾燥，得聚合物。所得聚合物具有下記示性式 (P o l y m . 1 1) 所示結構，以 ¹ H N M R 分析得知，高分子化合物之羧基中氫原子之 4 0 % 為 t e r t 丁基化，6 0 % 則被下式化合物所取代。



五、發明說明 (113)

〔合成例 20〕

於合成例 19 中，使用合成例 2 之聚合物，除 4 氨基甲基 - 1 - 環己醇以 3 - 氨基 - 1, 2 - 丙二醇取代以外，其他皆依相同方法製得下記示性式 (P o l y m . 1 2) 所示聚矽氧烷聚合物。

〔合成例 21〕

於合成例 19 中，使用合成例 6 之聚合物，除 1 - 氨基甲基 - 1 - 環己醇以 2 - (2 - 氨基乙氧基) 乙醇取代以外，其他皆依相同方法製得下記示性式 (P o l y m . 1 3) 所示聚矽氧烷聚合物。

〔合成例 22〕

取合成例 1 所得聚合物 50 g 溶於四氫呋喃 450 ml，添加定量之 p - 甲苯磺酸作為觸媒，於 20℃ 攪拌下滴入乙烯 - 1 - 丙烯醚 21.5 g。經反應 2 小時後，以濃氨水中和，再將中和液滴入 5 L 水中，得白色固體。將其過濾後，溶於丙酮 100 ml 中，再滴入 5 L 水中，過濾後進行真空乾燥。將所得聚合物 60 g 溶於四氫呋喃中，添加碳酸鉀固體，於攪拌中再添加溴乙醇 27.8 g 後，於 60℃ 下反應 6 小時後，將反應液濾除固體碳酸鉀。再將濾液於減壓下餾除溶媒及未反應之溴乙醇。將殘渣溶於丙酮中再滴入 5 L 水中，得白色固體。將其過濾後，再溶於丙酮 200 ml 中，滴入 3 L 水中，過濾後進行真空乾燥，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (114)

得聚合物。所得聚合物具有下記示性式 (P o l y m . 1 4) 所示結構，以 $^1\text{H} - \text{NMR}$ 分析得知，高分子化合物之羧基中氫原子之 60% 為乙氧丙基化，40% 則被 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 所取代。

〔合成例 23〕

除使用合成例 6 之聚合物以外，其他皆依合成例 20 之相同方法製得下記示性式 (P o l y m . 15) 所示聚矽氧烷聚合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

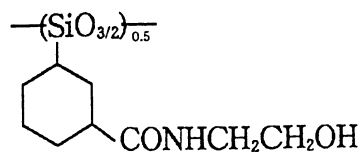
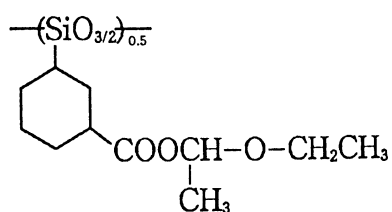
裝

訂

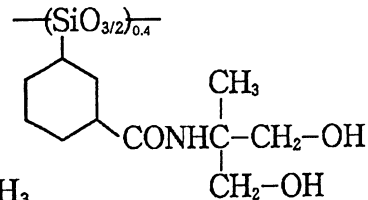
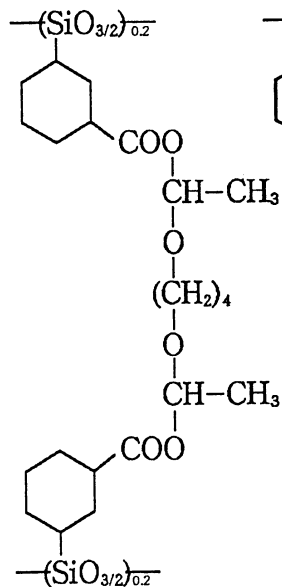
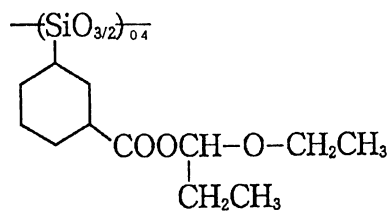
五、發明說明 (115)

Polym.1

Mw = 4,000

Polym.2

Mw = 12,000



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

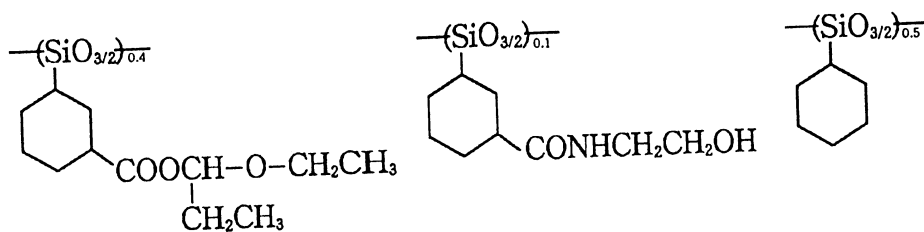
裝

訂

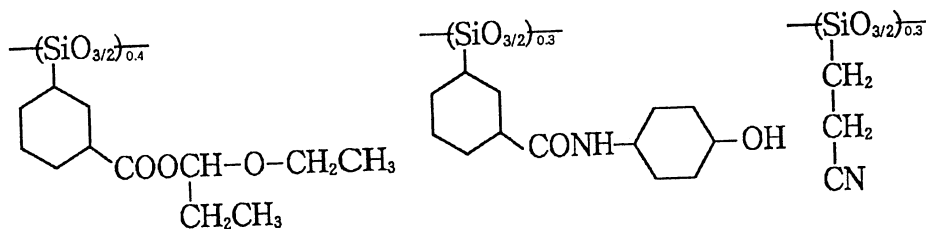
五、發明說明 (116)

Polym.3

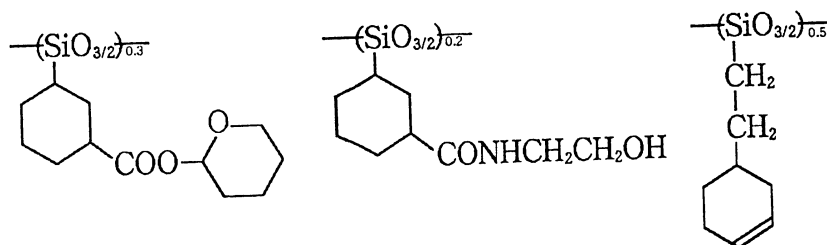
Mw = 4,300

Polym.4

Mw = 4,600

Polym.5

Mw = 14,300



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

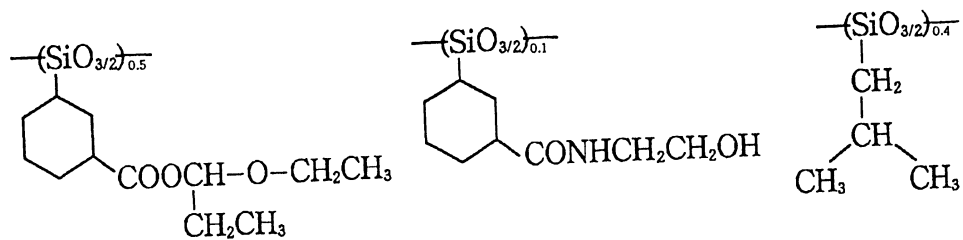
裝

訂

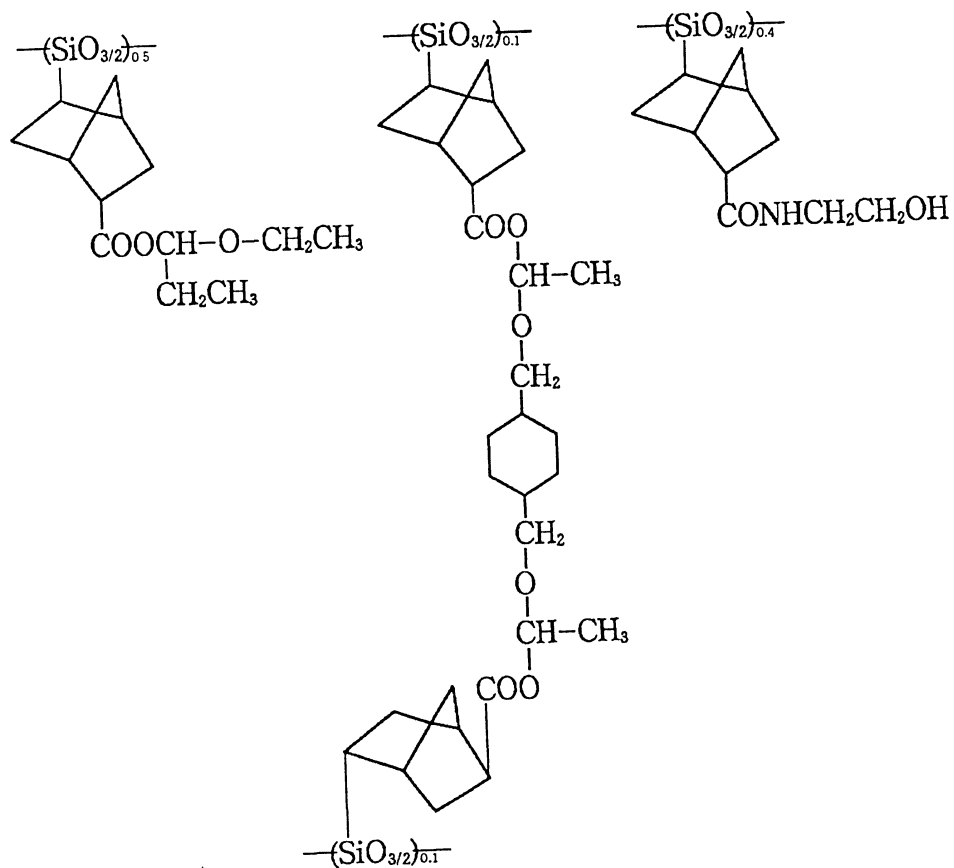
五、發明說明 (117)

Polym.6

Mw = 4,200

Polym.7

Mw = 15,000

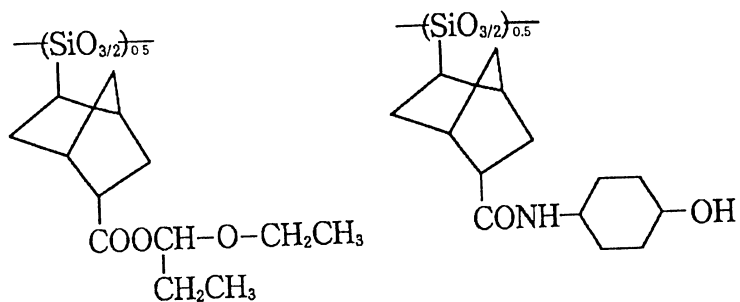
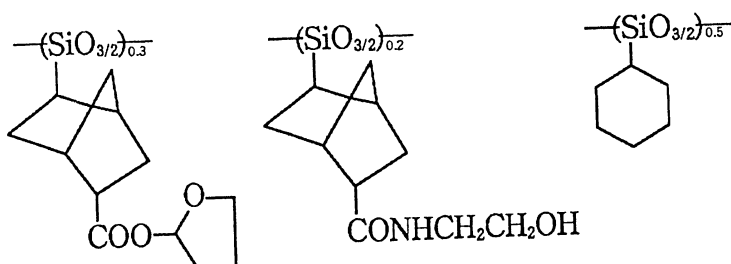
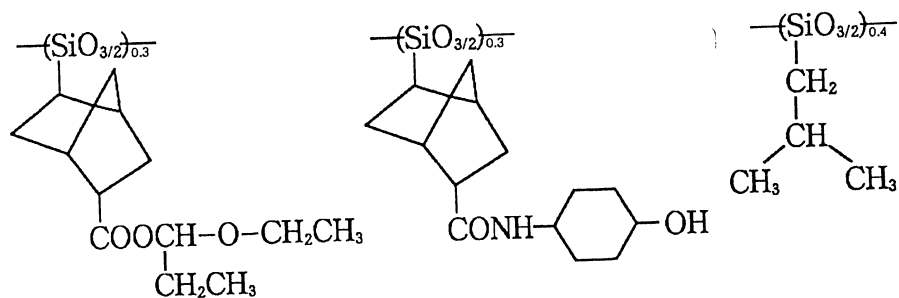


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (118)

Polym.8 $M_w = 5,000$ Polym.9 $M_w = 5,400$ Polym.10 $M_w = 4,520$ 

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

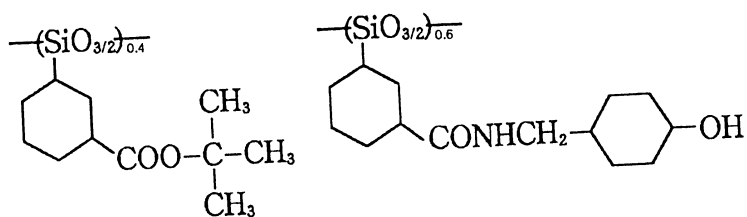
裝

訂

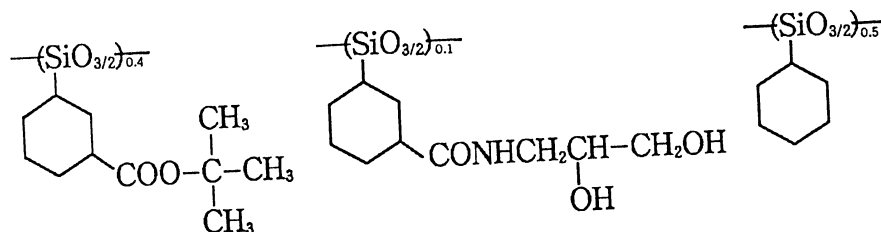
五、發明說明 (119)

Polym.11

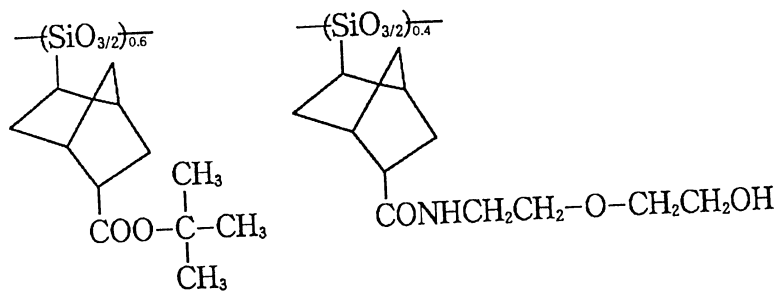
Mw = 4,300

Polym.12

Mw = 4,100

Polym.13

Mw = 4,660



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

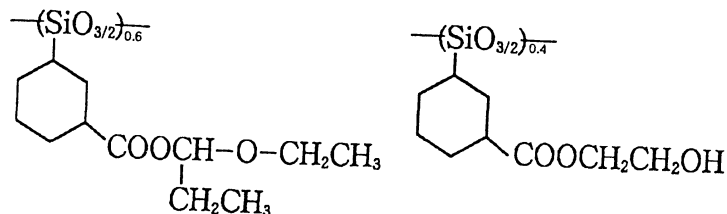
裝

訂

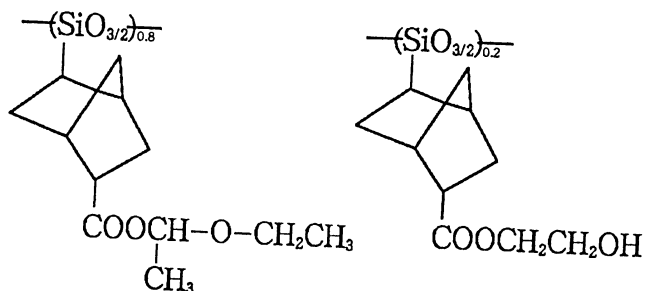
五、發明說明 (120)

Polym.14

Mw = 4,200

Polym.15

Mw = 4,650



[合成例 2 4] 聚 [(3 羧基環己基倍半矽氧烷) - (8 - 炔基 - 4 - 三環 [5 , 2 , 1 , 0 ^{2 , 6}] 癸基倍半矽氧烷)] 之合成

將 3 - 三氯甲矽烷基 - 1 - 環己烷羧酸甲酯 7 5 . 0 g (0 . 2 7 2 m o l) 與 8 - 乙炔基 - 4 - 三氯甲矽烷基三環 [5 , 2 , 1 , 0 ^{2 , 6}] 癸烷 8 9 . 1 g (0 . 2 7 2 m o l) 溶於 1 5 0 g 甲苯中，於室溫下攪拌中滴入 3 0 0 g 水中。滴下終了後，由反應混合物中分離酸性水層，其次以 1 L 水對有機層進行洗淨，水層形成中性後再進行 2 次水洗。有機層以蒸發器去除溶媒。此濃縮液於 2 0 0 ℃，進行 2 小時之加熱聚合。聚合物在加入四氫呋喃 8 0 0 g 後將所得之溶解物滴入 1 0 % 氫氧化鈉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (121)

1 0 0 0 g 中，經 4 0 °C、3 小時之加熱，將甲酯基、乙酸基加水分解。以鹽酸使其呈酸性而析出聚合物，經過濾、乾燥，得聚〔（3-羧基環己基倍半矽氧烷）-（8-烴基-4-三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸基倍半矽氧烷）〕98.6 g。所得聚合物之重量平均分子量為 4 0 0 0。以 ¹H-NMR 分析得知，3-羧基環己基倍半矽氧烷／8-烴基-4-三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸基倍半矽氧烷之組成比為 5 0／5 0（莫爾比）。

〔合成例 2 5〕聚〔（3-羧基環己基倍半矽氧烷）-（8-烴基-4-三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸基倍半矽氧烷）-（環己基倍半矽氧烷）〕之合成

將 3-三氯甲矽烷基-1-環己烷羧酸甲酯 6 0 . 1 g（0 . 2 1 8 m o l）與 8-乙酸基-4-三氯甲矽烷基三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸烷 7 1 . 4 g（0 . 2 1 8 m o l）與環己基三氯甲矽烷 2 3 . 7 g（0 . 1 0 9 m o l）溶於 1 5 0 g 甲苯中，於室溫下攪拌中滴入 3 0 0 g 水中。滴下終了後，由反應混合物中分離酸性水層，其次以 1 L 水對有機層進行洗淨，水層形成中性後再進行 2 次水洗。有機層以蒸發器去除溶媒。此濃縮液於 2 0 0 °C，進行 2 小時之加熱聚合。聚合物在加入四氫呋喃 8 0 0 g 後將所得之溶解物滴入 1 0 % 氫氧化鈉 1 0 0 0 g 中，經 4 0 °C、3 小時之加熱，將甲酯基、乙酸基加水分解。以鹽酸使其呈酸性而析出聚合物，經過濾

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (122)

、乾燥，得聚〔（3－羧基環己基倍半矽氧烷）－（8－
 烴基－4－三環〔5，2，1，0^{2，6}〕癸基倍半矽氧烷
 ）－（環己基倍半矽氧烷）〕83.4 g。所得聚合物之
 重量平均分子量為5000。以¹H NMR分析得知，3－
 羧基環己基倍半矽氧烷／8－烴基－4－三環〔5，2，
 1，0^{2，6}〕癸基倍半矽氧烷／環己基倍半矽氧烷之組成
 比為40／40／20（莫爾比）。

〔合成例 26～31〕

依合成例 24、25 之方法製得表 2 所示聚矽氧烷聚
 合物。所得聚合物之重量平均分子量，組成比則如表 2 所
 示。

〔表 2〕

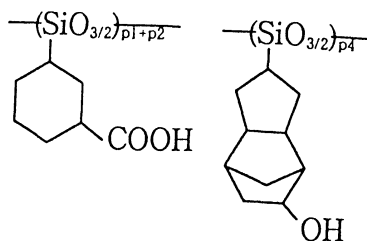
合成例	酸不穩定基導入前之聚合物		
	聚合物	p1+p2/p3/p4 (莫耳比)	Mw
24	(I)	50/0/50	4,000
25	(J)	40/20/40	5,000
26	(K)	30/30/40	2,600
27	(L)	70/0/30	3,500
28	(M)	40/0/60	3,000
29	(N)	50/20/30	5,400
30	(O)	40/40/20	3,200
31	(I)	60/0/40	3,700

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

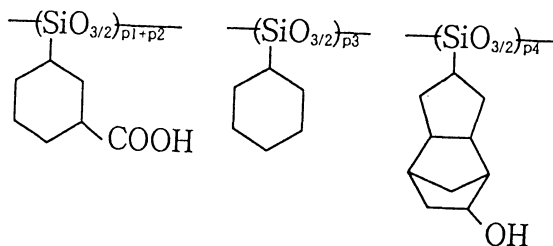
訂

五、發明說明 (123)

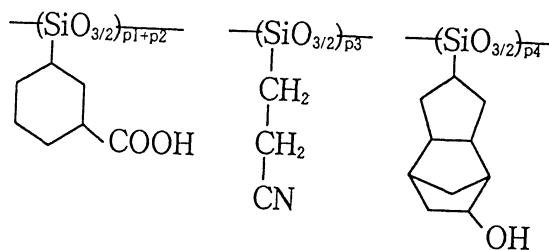
聚 合 物 (I)



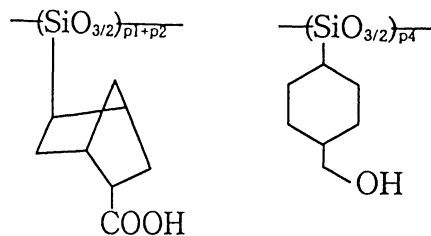
聚 合 物 (J)



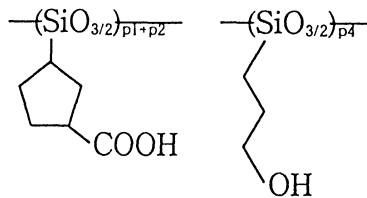
聚 合 物 (K)



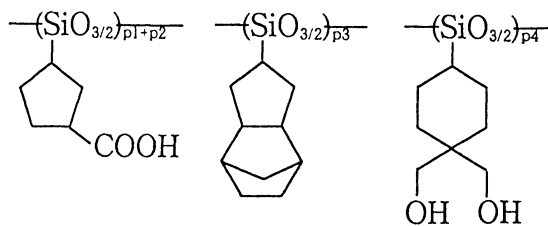
聚 合 物 (L)



聚 合 物 (M)



聚 合 物 (N)

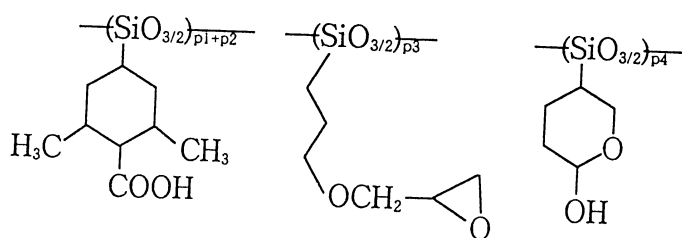


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (124)

聚合物 (O)



〔合成例 3 2〕

取合成例 2 4 所得聚合物 5 0 g 溶於四氫呋喃 4 5 0 ml，添加定量之 p 甲苯磺酸作為觸媒，於 2 0 °C 攪拌下滴入乙基乙烯醚 1 0 . 8 g。經反應 1 小時後，以濃氨水中和，再將中和液滴入 5 L 水中，得白色固體。將其過濾後，溶於丙酮 1 0 0 ml 中，再滴入 5 L 水中，過濾後進行真空乾燥。所得聚合物具有下記示性式 (P o l y m . 1 6) 所示結構，以 ¹ H N M R 分析得知，高分子化合物之羧基中氫原子之 9 0 % 為乙氧乙基化。

〔合成例 3 3〕

取合成例 3 1 所得聚合物 5 0 g 溶於四氫呋喃 4 5 0 ml，添加定量之 p - 甲苯磺酸作為觸媒，於 2 0 °C 攪拌下滴入乙基乙烯醚 8 . 7 g。經反應 1 小時後，以濃氨水中和，再將中和液滴入 5 L 水中，得白色固體。將其過濾後，溶於丙酮 1 0 0 ml 中，再滴入 5 L 水中，過濾後進行真空乾燥。將所得聚合物 6 0 g 溶於四氫呋喃 5 4 0 ml 中，添加 1 - 烴基苯駢三唑 2 7 . 0 g，N'，N' - 二異丙基羰二亞胺 1 2 . 6 g，再添加乙醇胺 6 . 1 g。於 3 0 °C 下反應 5 小時後，經濃縮再滴入 3 L 水中得白色固體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (125)

將其過濾後，再溶於丙酮 50 ml 中，滴入 3 L 水中，過濾後進行真空乾燥，得聚合物。所得聚合物具有下記示性式 (P o l y m . 1 7) 所示結構，以 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 分析得知，高分子化合物之羧基中氫原子之 60 % 為乙氧乙基化，30 % 則被 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 所取代。

〔合成例 34〕

取合成例 31 所得聚合物 50 g 溶於四氫呋喃 450 ml，添加定量之 p-甲苯磺酸作為觸媒，於 20 °C 攪拌下滴入乙烯-1-丙烯醚 6.9 g。2 小時後，再將 1,4-丁二醇乙烯醚 5.7 g 滴入，經反應 30 分鐘後，以濃氨水中和，再將中和液滴入 5 L 水中，得白色固體。將其過濾後，溶於丙酮 100 ml 中，再滴入 5 L 水中，過濾後進行真空乾燥。將所得聚合物 60 g 溶於四氫呋喃 540 ml 中，添加 1-烴基苯駢三唑 27.0 g，N', N'-二異丙基羰二亞胺 12.6 g，再添加 2-胺-2-甲基-1,3-丙二醇 10.5 g。於 30 °C 下反應 5 小時後，經濃縮再滴入 3 L 水中得白色固體。將其過濾後，再溶於丙酮 50 ml 中，滴入 3 L 水中，過濾後進行真空乾燥，得聚合物。所得聚合物具有下記示性式 (P o l y m .

18) 所示結構，以 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 分析得知，高分子化合物之羧基中氫原子之 40 % 為乙氧丙基化，20 % 具有交聯結構，30 % 則被 $\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 所取代。

五、發明說明 (126)

〔合成例 3 5 ~ 4 1 〕

於合成例 3 2 、 3 3 、 3 4 中，使用合成例 2 4 ~ 3 1 之任一聚合物，並將乙基乙烯醚及乙醇胺以 P o l y m . 1 9 ~ 2 5 所示酸不穩定基及經導入式 (2 a) 或 (2 b) 所示基團之化合物以外，又 1 , 4 - 丁二醇二乙烯醚以 1 , 4 - 雙 [(乙 烯 氧 基) 甲 基] 環 己 烷 取代外，其他皆依相同方法製得下記示性式 (P o l y m . 1 9 ~ 2 5) 所示聚矽氧烷聚合物。

〔合成例 4 2 〕

取合成例 2 4 所得聚合物 2 0 g 溶於甲基甲醯胺 2 0 0 ml ，將碳酸鉀以固體方式添加，於攪拌中添加氯醋酸 - t e r t - 丁酯 1 5 . 1 g ，於 6 0 °C 反應 6 小時後，將反應液濾除固體之碳酸鉀後，滴入 1 0 L 水中，得白色固體。將其過濾後，溶於丙酮 1 0 0 ml 中，再滴入 5 L 水中，過濾後進行真空乾燥，得聚合物。所得聚合物具有下記示性式 (P o l y m . 2 6) 所示結構，以 ¹H - N M R 分析得知，高分子化合物之羧基中氫原子之 t e r t - 丁氧羰甲基化率為 6 0 % 。

〔合成例 4 3 〕

取合成例 2 4 所得聚合物 5 0 g 溶於四氫呋喃 1 8 0 ml ，添加無水三氟醋酸 5 2 . 5 g ，於 5 °C 以下攪拌中添

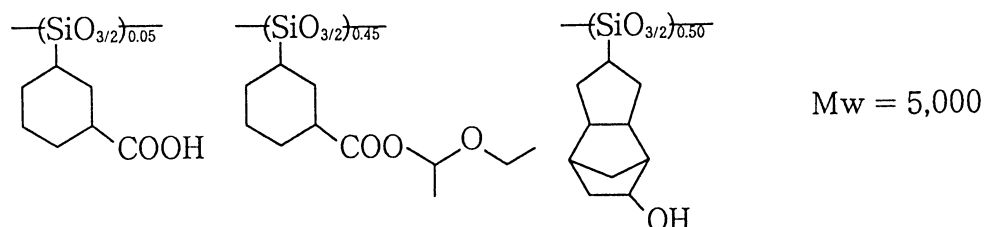
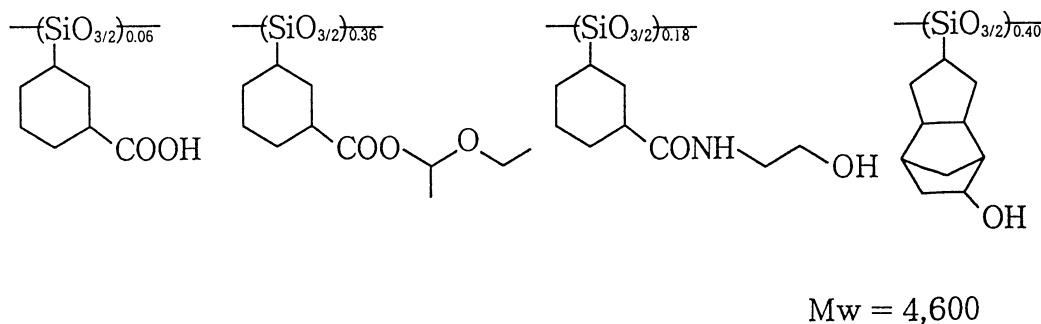
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (127)

加 t - 丁基醇 18.5 g，於反應 2 小時後，以濃氨水中
和，再將中和液滴入 5 L 水中，得白色固體。將其過濾後
，溶於丙酮 100 ml 中，再滴入 5 L 水中，過濾後真空乾
燥。所得聚合物具有下記示性式 (P o l y m . 27) 所
示結構，以 $^1\text{H NMR}$ 分析得知，高分子化合物之羧基中氫
原子之 80% 為 t e r t - 丁基化。

Polym.16Polym.17

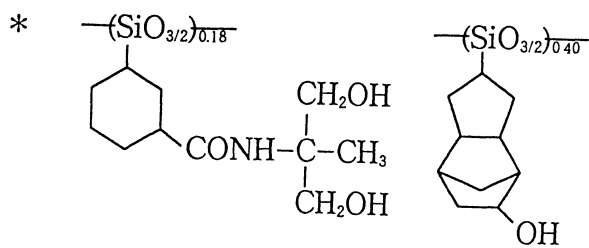
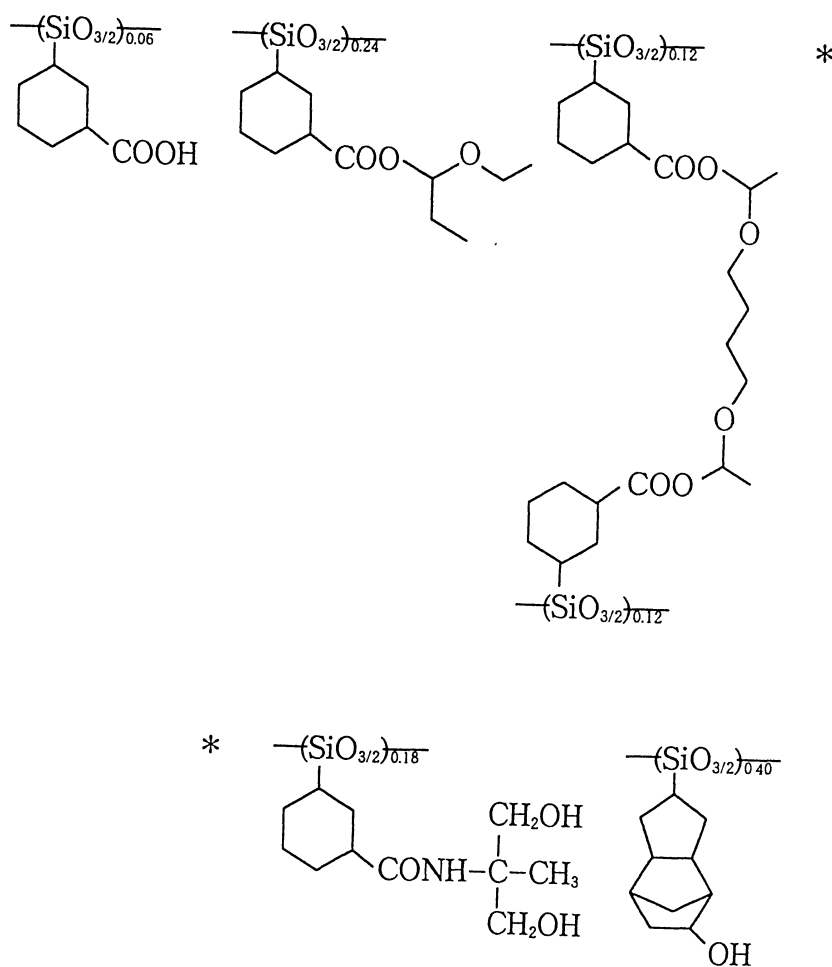
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (128)

Polym.18



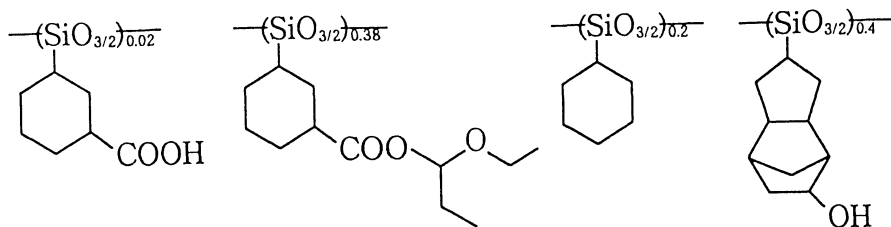
Mw = 9,000

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

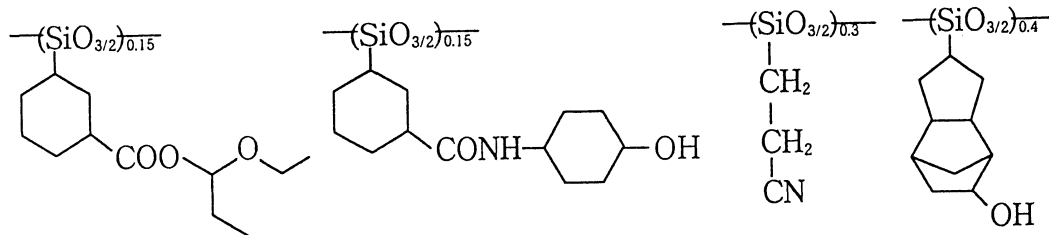
裝

訂

五、發明說明 (129)

Polym.19

Mw = 6,100

Polym.20

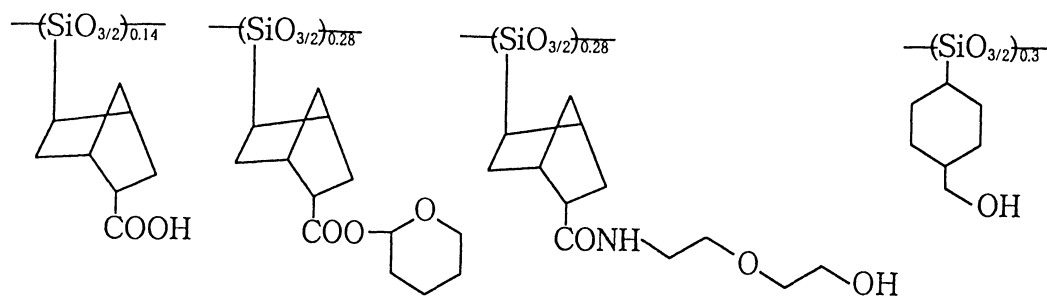
Mw = 3,400

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

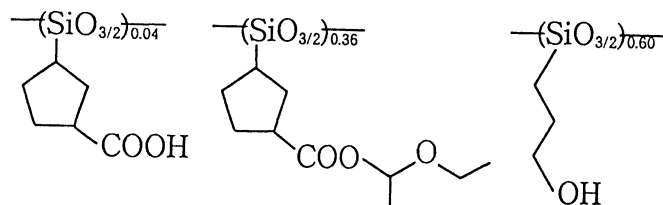
裝

訂

五、發明說明 (130)

Polym.21

Mw = 4,400

Polym.22

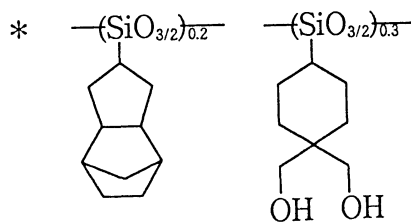
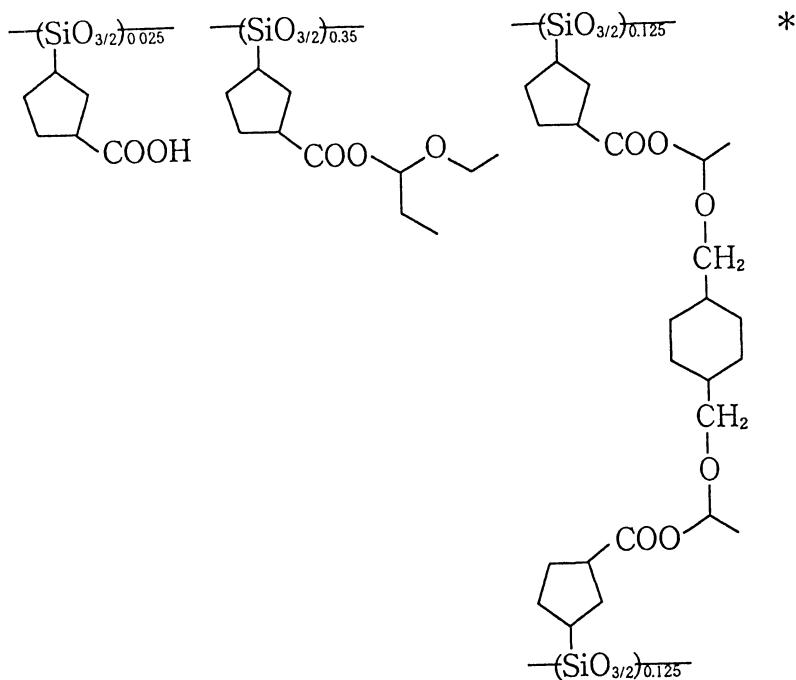
Mw = 3,500

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (131)

Polym.23

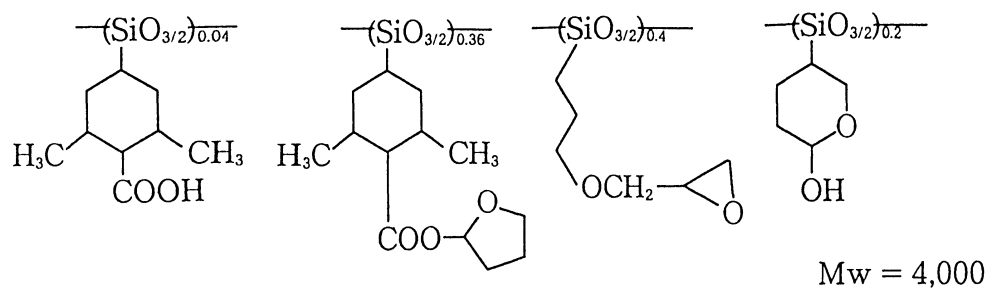
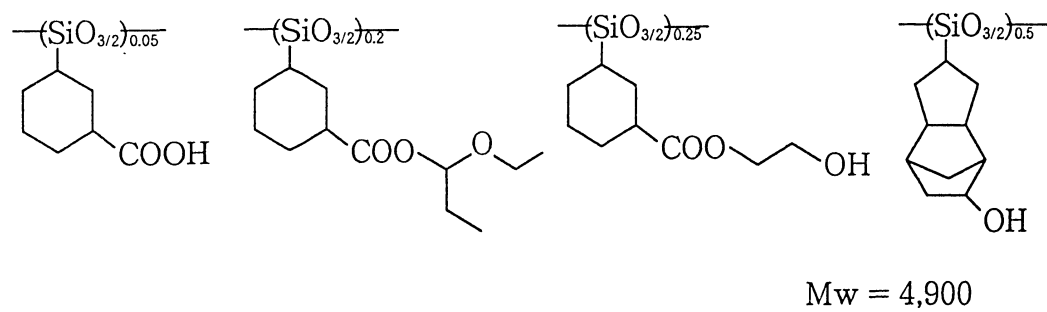
Mw = 11,600

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (132)

Polym.24Polym.25

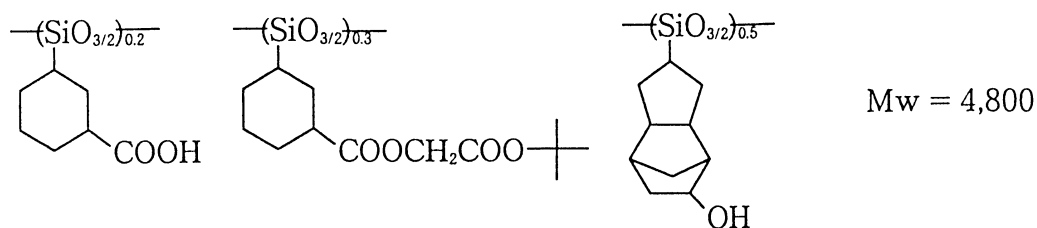
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

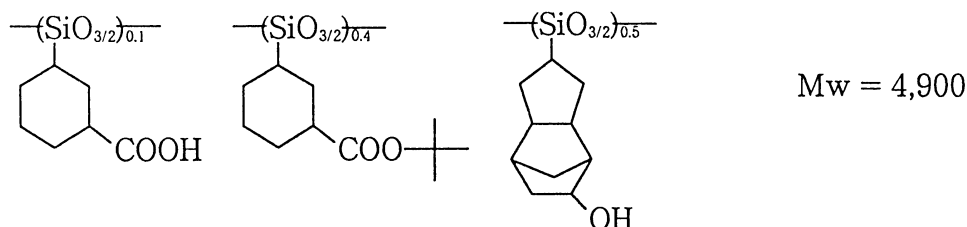
訂

五、發明說明 (133)

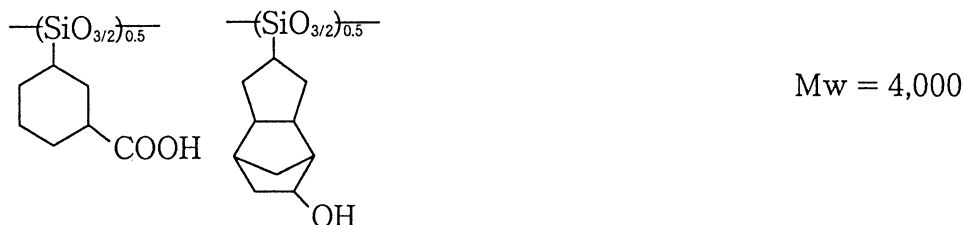
Polym.26



Polym.27



Polym.28



〔 實施例 1 ~ 2 8 〕

將上記合成例所得聚合物 (P o l y m . 1 ~ 1 5) 作為基礎樹脂，將下記式 (P A G . 1 ~ 1 5) 所示酸產生劑、下記式 (D R R . 1 , 2) 所示溶解控制劑、鹼性化合物、下記式 (A C C . 1) 所示分子內具有 $C \equiv C - COOH$ 基之芳香族化合物溶解於表 3 、 4 所示組成之丙二醇一乙基乙酸鹽 (P G E M A) 、乳酸乙酯 (E L) 或二乙二醇一甲基醚 (D G L Y M E) 中以製作光阻材料，其後再將各組成物以 $0.2 \mu m$ 鐵氟隆製濾網過濾以製得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (134)

各種光阻液。

所得光阻液以旋轉塗佈方式塗佈於矽晶圓上，使厚度為 $0.3 \mu\text{m}$ 。其次將此矽晶圓使用熱壓版進行 100°C 、90 秒之烘烤。再使用 ArF 激元激光器（理光公司， $NA = 0.55$ ）進行曝光，進行 110°C 、90 秒之烘烤後，於 2.38 重量% 之四甲基銨氫氧化物水溶液中進行顯像後可製得圖型。所得光阻依以下方法進行評估，其結果如表 3、4 所示。

評估方法

首先測定感度（E t h）。其次將 $0.2 \mu\text{m}$ 線路外之空間之解像為 1 : 1 之曝光量作為最佳曝光量（E o p），依此曝光量所分離之線路外空間之最小線幅作為光阻之解像度。解像後之光阻圖型之形狀，以使用掃描型電子顯微鏡進行觀察。又， $0.18 \mu\text{m}$ 線外空間之凹凸（邊緣捲曲）測定，係以附有測定機能之掃描型電子顯微鏡（日立製作所，S 7 2 8 0）測定。

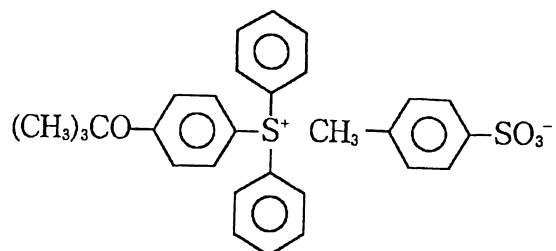
依表 3、4 之結果，本發明之光阻材料，可形成高解像力且不具凹凸（邊緣捲曲度小）之圖型的功能為可確認的。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

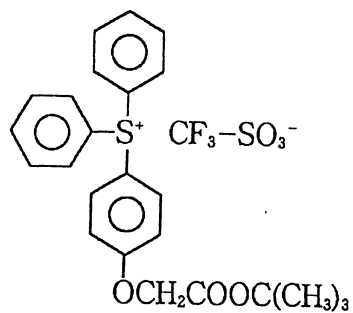
裝

訂

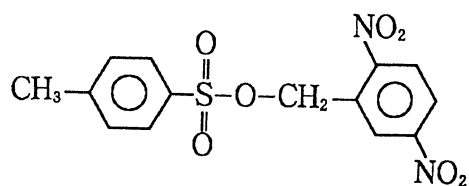
五、發明說明 (135)



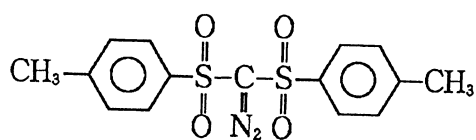
(PAG.1)



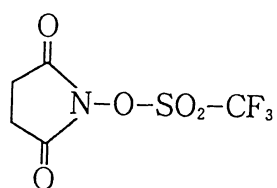
(PAG.2)



(PAG.3)



(PAG.4)

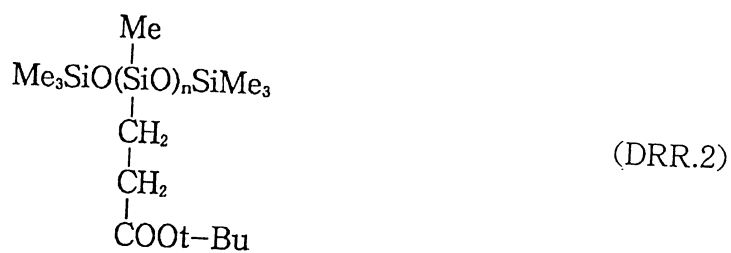
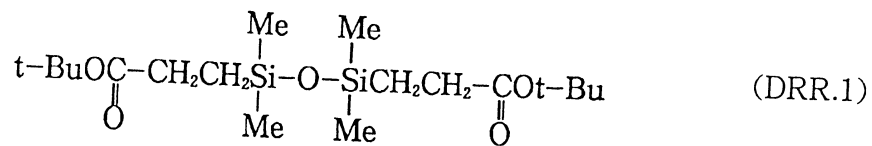


(PAG.5)

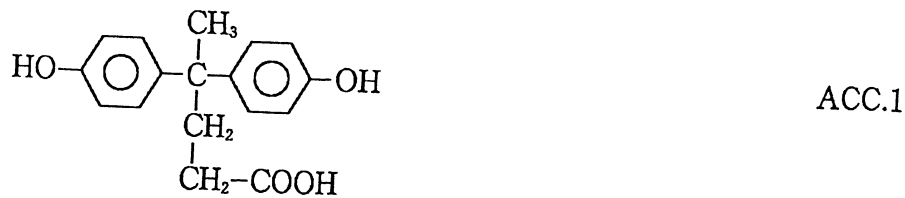
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (136)



【化 1 0 7】



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (137)

[表 3]

實施例	光阻材料 [括弧內:組成比(單位:重量份)]					感度: Eop(mJ/cm ²)	解像度 (μ m)	外形	邊緣 捲曲 (nm)
	基礎樹 脂	酸產生 劑	溶解控 制劑	鹼性化 合物	溶媒				
1	Polym.1 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	5.1	0.16	矩形	5
2	Polym.2 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	5.2	0.16	矩形	5
3	Polym.3 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	5.1	0.18	矩形	7
4	Polym.4 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	6.0	0.18	矩形	7
5	Polym.5 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	5.2	0.16	矩形	5
6	Polym.6 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	5.2	0.16	矩形	5
7	Polym.7 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	6.7	0.16	矩形	4
8	Polym.8 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	5.8	0.15	矩形	3
9	Polym.9 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	7.2	0.16	矩形	5
10	Polym.10 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	6.2	0.16	矩形	5
11	Polym.11 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	5.1	0.16	矩形	6
12	Polym.12 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	6.1	0.18	矩形	8
13	Polym.13 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	6.3	0.18	矩形	10
14	Polym. 14(98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	7.9	0.18	矩形	8
15	Polym. 15(98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	8.1	0.18	矩形	9

(請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(138)

[表 4]

實施例	光阻材料 [括弧內:組成比(單位:重量份)]					感度: Eop(mJ/cm ²)	解像度 (μm)	外形	邊緣 捲曲 (nm)
	基礎樹脂	酸產生劑	溶解控制劑	鹼性化合物	溶媒				
16	Polym.1 (98)	PAG.2 (2)	—	—	PGMEA (600)	4.5	0.17	矩形	5
17	Polym.1 (98)	PAG.3 (2)	—	—	PGMEA (600)	15	0.17	矩形	7
18	Polym.1 (98)	PAG.4 (2)	—	—	PGMEA (600)	9.5	0.17	矩形	7
19	Polym.1 (98)	PAG.5 (2)	—	—	PGMEA (600)	4.5	0.17	矩形	5
20	Polym.1 (98)	PAG.1 (2)	DRR.1 (16)	—	PGMEA (600)	5.5	0.17	矩形	7
21	Polym.1 (82)	PAG.1 (2)	DRR.2 (16)	—	PGMEA (600)	5.5	0.17	矩形	7
22	Polym.1 (98)	PAG.1 (2)	—	三乙醇胺 (0.1)	PGMEA (600)	6.2	0.16	矩形	4
23	Polym.1 (98)	PAG.1 (2)	—	甲基吡咯 烷酮 (0.05)	PGMEA (600)	1	0.20	矩形	10
24	Polym.1 (82)	PAG.1 (2)	DRR.1 (16)	喹啉 (0.05)	PGMEA (600)	1.8	0.20	矩形	9
25	Polym.1 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1) 吡啶乙醇 (0.05)	PGMEA (600)	7.2	0.16	矩形	6
26	Polym.1 (98)	PAG.1 (2)	DRR.1 (16) ACC.1 (0.05)	喹啉 (0.05)	PGMEA (600)	2.0	0.18	矩形	7
27	Polym.1 (98)	PAG.2 (2)	—	—	PGMEA (420) EL (180)	4.5	0.17	矩形	5
28	Polym.1 (98)	PAG.2 (2)	—	—	PGMEA (480) DGLYME (120)	4.5	0.17	矩形	5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (139)

〔實施例 29〕

矽晶圓之下層光阻材料，為塗佈 $2.0 \mu\text{m}$ 厚度之 OFPR 1800 (東京應化社製)，經 200°C ，5 分鐘加熱、硬化。於此下層光阻膜上使用實施例 1 所使用之光阻材料，依上述方法塗佈約 $0.35 \mu\text{m}$ 之厚度，再進行預烤。其次以 KrF 激元激光進行曝光、顯影，使圖型形成於下層光阻膜上。此時，可形成對下層光阻膜為垂直之圖型，且也未發現捲曲之現象。

其後於平行平板型放電蝕刻裝置上以氧氣作為蝕刻氣體進行蝕刻。相對於下層光阻膜之蝕刻速度為 $150 \text{ nm} / \text{min}$ ，本光阻膜為 $15 \text{ nm} / \text{min}$ 以下。經 15 分鐘蝕刻後，未覆有本光阻膜之下層光阻膜則完全消失，因而形成厚度為 $1 \mu\text{m}$ 以上之 2 層光阻圖型。

此蝕刻之條件如下所示。

氣體流量：50 sccm

氣壓：1.3 Pa

r f 能量：50 W

d c 偏壓：450 V

〔實施例 30 ~ 64〕

將上記合成例所得聚合物 (Poly m. 16 ~ 28) 作為基礎樹脂，將下記式 (PAG. 1 ~ 8) 所示酸產生劑、下記式 (DRR. 1 ~ 4) 所示溶解控制劑、鹼性化合物、下記式 (ACC. 1) 所示分子內具有 $\text{C} \equiv \text{C} - \text{COOH}$ 基之化合物、因酸作用產生交聯之化合物 (

五、發明說明 (14)

Crosslinker 1、2) 溶解於具有表 5 ~ 7 所示組成之含 0.05 重量% FC-430 (住有 3M 製) 溶媒中以製作光阻材料，其後再將各組成物以 0.2 μ m 鐵氟隆製濾網過濾以製得各種光阻液。

所得光阻液以旋轉塗佈方式塗佈於矽晶圓上，使厚度為 0.3 μ m。其次將此矽晶圓使用熱壓版進行 100℃、90 秒之烘烤。再使用 ArF 激元激光器 (理光公司，NA = 0.55) 進行曝光，進行 110℃、90 秒之烘烤後，於 2.38 重量% 之四甲基銨氫氧化物水溶液中進行顯像後可製得圖型。所得光阻依以下方法進行評估，其結果如表 5 ~ 7 所示。

評估方法

首先測定感度 (Eth)。其次將 0.2 μ m 線路外之空間之解像為 1:1 之曝光量作為最佳曝光量 (Eop)，依此曝光量所分離之線路外空間之最小線幅作為光阻之解像度。解像後之光阻圖型之形狀，以使用掃描型電子顯微鏡進行觀察。又，0.20 μ m 線外空間之凹凸 (邊緣捲曲) 測定，係以附有測定機能之掃描型電子顯微鏡 (日立製作所，S7280) 測定。

依表 5 ~ 7 之結果，本發明之光阻材料，可形成高解像力且不具凹凸 (邊緣捲曲度小) 之圖型的功能為可確認的。

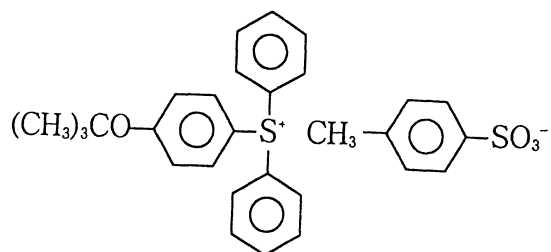
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

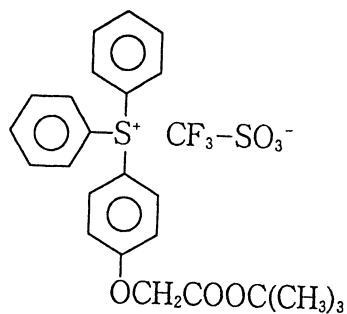
訂

線

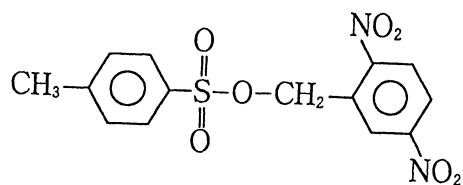
五、發明說明 (141)



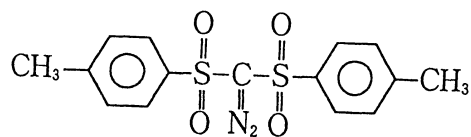
(PAG.1)



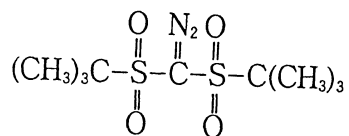
(PAG.2)



(PAG.3)



(PAG.4)



(PAG.5)

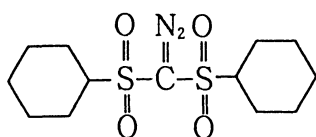
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

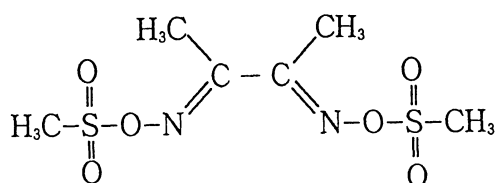
訂

線

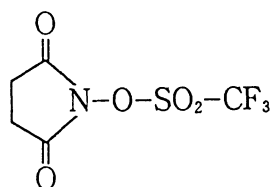
五、發明說明 (142)



(PAG.6)



(PAG.7)



(PAG.8)

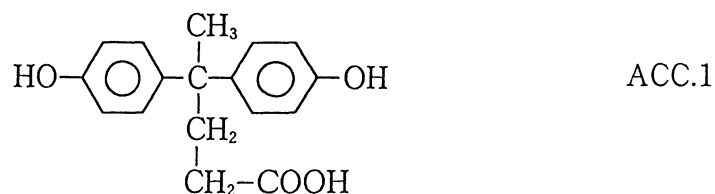
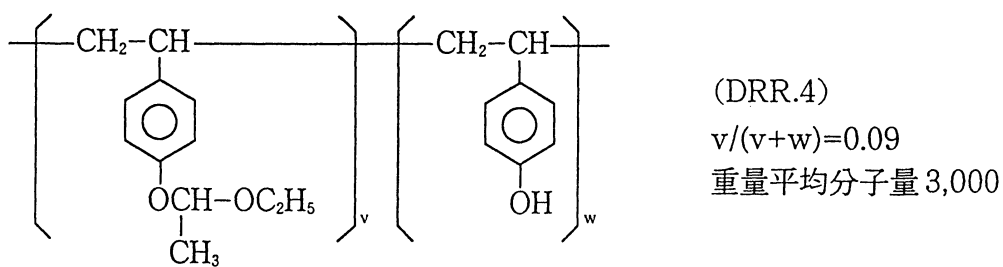
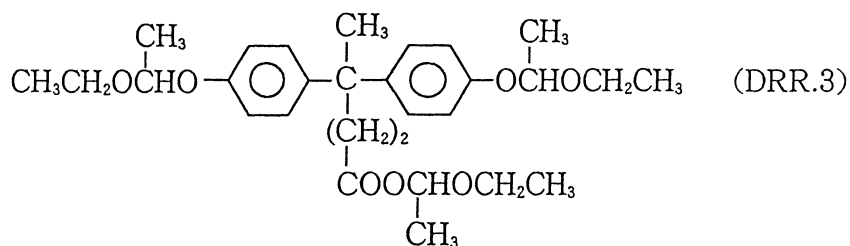
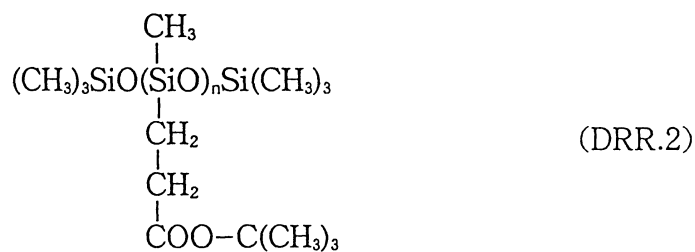
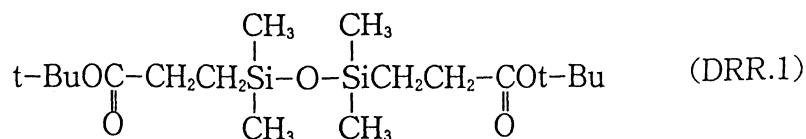
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (143)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

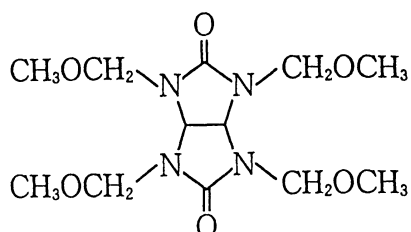
訂

線

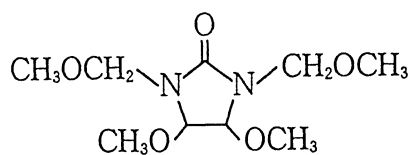
A7

B7

五、發明說明 (144)



(Crosslinker 1)



(Crosslinker 2)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (145)

〔 表 5 〕

實施例	光阻材料 [括弧內:組成比(單位:重量份)]					感度: Eop(mJ/cm ²)	解像度 (μ m)	外形	邊緣 捲曲 (nm)
	基礎樹 脂	酸產生 劑	溶解控 制劑	鹼性化 合物	溶媒				
30	Polym.16 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	4.8	0.16	矩形	5
31	Polym.17 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	5.5	0.17	矩形	5
32	Polym.18 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	5.2	0.15	矩形	4
33	Polym.19 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	5.0	0.16	矩形	5
34	Polym.20 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	4.5	0.16	矩形	5
35	Polym.21 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	6.0	0.16	矩形	5
36	Polym.22 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	4.5	0.18	矩形	7
37	Polym.23 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	5.2	0.16	矩形	5
38	Polym.24 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	5.0	0.18	矩形	7
39	Polym.25 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	4.5	0.16	矩形	5
40	Polym.26 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	7.2	0.17	矩形	5
41	Polym.27 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	7.5	0.17	矩形	5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(146)

[表 6]

實施例	光阻材料 [括弧內:組成比(單位:重量份)]					感度: Eop(mJ/cm ²)	解像度 (μ m)	外形	邊緣 捲曲 (nm)
	基礎樹 脂	酸產生 劑	溶解控 制劑	鹼性化 合物	溶媒				
42	Polym.16 (98)	PAG.1 (2)	—	三乙醯 胺(0.1)	PGMEA (600)	5.0	0.16	矩形	5
43	Polym.16 (98)	PAG.1 (2)	—	甲基吡 咯烷酮 (0.05)	PGMEA (600)	2.3	0.18	矩形	9
44	Polym.16 (98)	PAG.1 (2)	—	喹啉 (0.05)	PGMEA (600)	1.8	0.18	矩形	9
45	Polym.16 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1) 哌啶乙 醇(0.05)	PGMEA (600)	7.2	0.16	矩形	7
46	Polym.16 (98)	PAG.1 (2)	—	三甲氧 甲氧乙 胺(0.15)	PGMEA (600)	5.2	0.15	矩形	4
47	Polym.16 (98)	PAG.1 (2)	—	三甲氧 甲氧乙 胺(0.2)	PGMEA (600)	6.0	0.15	矩形	4
48	Polym.16 (98)	PAG.1 (2)	DRR.1 (5)	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	4.0	0.16	矩形	7
49	Polym.16 (98)	PAG.1 (2)	DRR.2 (5)	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	4.0	0.16	矩形	7
50	Polym.16 (98)	PAG.1 (2)	DRR.3 (5)	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	8.0	0.18	矩形	8
51	Polym.16 (98)	PAG.1 (2)	DRR.4 (5)	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	8.0	0.18	矩形	8
52	Polym.16 (98)	PAG.2 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	3.0	0.18	矩形	7
53	Polym.16 (98)	PAG.3 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	8.0	0.17	矩形	8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (147)

[表 7]

實施例	光阻材料 [括弧內:組成比(單位:重量份)]					感度: Eop(mJ/cm ²)	解像度 (μ m)	外形	邊緣 捲曲 (nm)
	基礎樹脂	酸產生劑	溶解控制 劑	鹼性化 合物	溶媒				
54	Polym.16 (98)	PAG.4 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	7.5	0.16	矩形	6
55	Polym.16 (98)	PAG.5 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	8.5	0.17	矩形	8
56	Polym.16 (98)	PAG.6 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	8.5	0.17	矩形	8
57	Polym.16 (98)	PAG.7 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	2.3	0.18	矩形	8
58	Polym.16 (98)	PAG.8 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	3.0	0.18	矩形	7
59	Polym.16 (98)	PAG.1 (2)	ACC.1 (1)	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	4.0	0.16	矩形	6
60	Polym.16 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	4.2	0.16	矩形	5
61	Polym.16 (98)	PAG.1 (2)	—	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	4.8	0.16	矩形	5
62	Polym.28 (98)	PAG.1 (2)	Crosslinker 1 (20)	—	PGMEA (600)	8	0.20	矩形	12
63	Polym.28 (98)	PAG.1 (2)	Crosslinker 1 (20)	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	20	0.18	矩形	10
64	Polym.28 (98)	PAG.1 (2)	Crosslinker 2 (20)	三丁基 胺(0.1)	PGMEA (600)	20	0.18	矩形	10

P G M E A : 丁 二 醇 甲 基 醚 乙 酸 鹽

E L : 乳 酸 乙 酯

E I P A : 1 - 乙 氧 基 - 2 - 丙 醇

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (148)

[實施例 6 5]

矽晶圓之下層光阻材料，為塗佈 $1.0\ \mu\text{m}$ 厚度之 O F P R 8 0 0 (東京應化社製)，經 300°C ，5 分鐘加熱、硬化。於此下層光阻膜上使用實施例 3 0 所使用之光阻材料，依上述方法塗佈約 $0.3\ \mu\text{m}$ 之厚度，再進行預烤。其次以 K r F 激元激光進行曝光、顯影，使圖型形成於下層光阻膜上。此時，可形成對下層光阻膜為垂直之圖型，且也未發現邊緣捲曲之現象。

其後於平行平板型放電蝕刻裝置上以氧氣作為蝕刻氣體進行蝕刻。相對於下層光阻膜之蝕刻速度為 $150\ \text{nm}/\text{min}$ ，本光阻膜為 $15\ \text{nm}/\text{min}$ 以下。經 15 分鐘蝕刻後，未覆有本光阻膜之下層光阻膜則完全消失，因而形成厚度為 $1\ \mu\text{m}$ 以上之 2 層光阻圖型。

此蝕刻之條件如下所示。

氣體流量： $50\ \text{sccm}$

氣壓： $1.3\ \text{Pa}$

r f 能量： $50\ \text{W}$

d c 偏壓： $450\ \text{V}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

申請日期	87 年 8 月 5 日
案 號	87112908
類 別	



546542

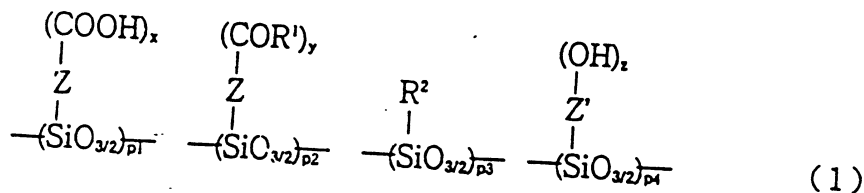
(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	高分子聚矽氧化合物、光阻材料及圖型之形成方法
	英 文	High Molecular Weight Silicone Compounds, Resist Compositions, and Patterning Method
二、發明 創作人	姓 名	(1) 中島睦雄 (2) 金子一郎 (3) 石原俊信
	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 ——
	住、居所	(2) 日本國茨城縣鹿島郡波崎町大字砂山二六六八 —— (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 (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

修正
AS
補充B5

四、中文發明摘要(發明之名稱： 高分子聚矽氧化合物、光阻材料及圖型之形成方法)

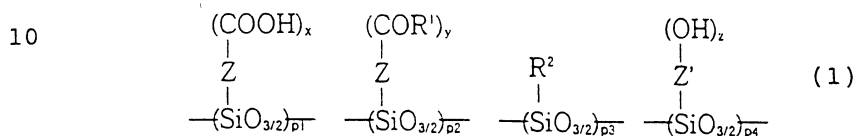
一種重量平均分子量為1000~50000之高分子聚矽氧化合物，其係含有下式(1)所示重複單位之高分子聚矽氧化合物，或此高分子聚矽氧化合物之羧基或羧基及烴基中氫原子之一部份或全部被1種或2種以上之酸不穩定基所取代。



(式中，Z為2價~6價之非芳香族系的單環式或多環式烴基或有橋環式烴基，Z'為2價~6價之直鏈或支鏈烴基或非芳香族系的單環式或多環式烴基或有橋環式烴基；x，y，z為上記Z，Z'之價數，且各自為1~5之整數；R¹為-OCHR-R'-OH或-NHCHR-R'-OH)

英文發明摘要(發明之名稱：)

The invention provides a high molecular weight silicone compound comprising recurring units of formula (1) and having a weight average molecular weight of 1,000-50,000. Some or all of the hydrogen atoms of carboxyl groups or carboxyl and hydroxyl groups in the silicone compound may be replaced by acid labile groups.



Z is a di- to hexavalent, non-aromatic, monocyclic or polycyclic hydrocarbon or bridged cyclic hydrocarbon group; Z' is a di- to hexavalent, normal or branched hydrocarbon group or non-aromatic, monocyclic or polycyclic hydrocarbon or bridged cyclic hydrocarbon group; x, y and z are integers of 1-5 corresponding to the valence of Z and Z'; R¹ is -OCHR-R'-OH or -NHCHR-R'-OH; R² is alkyl or alkenyl or a monovalent, non-aromatic, polycyclic hydrocarbon or bridged cyclic hydrocarbon

(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：

$R^1 - OH$; R^2 為烷基或烯基，或為非芳香族系的 1 價多環式烴基或有橋環式烴基； p_1 為正數， p_2 、 p_3 、 p_4 為 0 或正數。)

以本發明高分子聚矽氧化化合物作為基礎樹脂之光阻材料，其特徵為可對高能量線具有感應性，且具有優良之敏感度、解像度，極適合用於電子線或遠紫外線之細微加工。特別是對 ArF 激元激光、KrF 激元激光之曝光波長之吸收較小，故極容易形成細微及對基版為垂直之圖案。

英文發明摘要(發明之名稱：

group; p_1 , p_2 , p_3 and p_4 are 0 or positive numbers. A resist composition comprising the high molecular weight
 25 silicone compound as a base resin is sensitive to actinic radiation and has a high sensitivity and resolution so that it is suitable for microfabrication with electron beams or deep UV. Since the composition has low
 30 absorption at the exposure wavelength of an ArF or KrF excimer laser, a finely defined pattern having walls perpendicular to the substrate can be readily formed.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

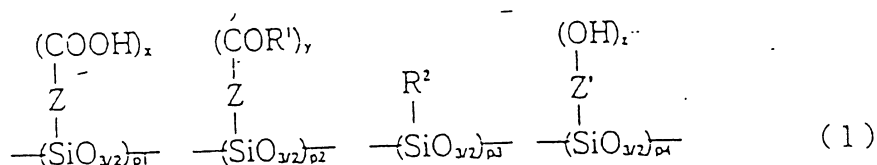
六、申請專利範圍

第 87112908 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 8 月 12 日修正

1. 一種重量平均分子量為 1,000 ~ 50,000 之高分子聚矽氧化合物，其特徵為，含有下式 (1) 所示之重複單位，



[式中，Z 為環戊二基、環己二基、環庚二基、環戊三基、環己三基、環庚三基、環辛二基、環辛三基、菠烷二基、異菠烷二基、金剛烷二基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸二基、金剛烷三基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸三基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸伸甲基二基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸伸甲基三基、四環〔4，4，0，1^{2,5}，0^{7,10}〕十二烷二基與四環〔4，4，0，1^{2,5}，0^{2,10}〕十二烷三基中所選出之取代基；

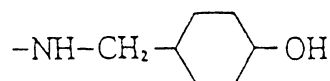
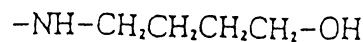
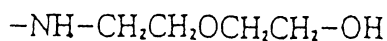
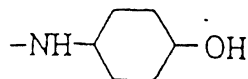
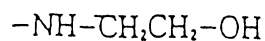
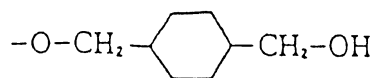
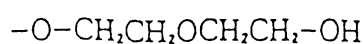
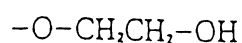
Z' 為伸甲基、伸乙基、丙二基、丁二基、戊二基、己二基、庚二基、辛二基、異丙二基、異丁二基、sec-丁二基、tert-丁三基、異戊二基、新戊二基、乙烯基、烯丙基、丙烯二基、丁烯二基、己烯二基、環戊烷二基

六、申請專利範圍

、環戊烯二基、環己烷二基、環己烯二基、環庚烷二基、環戊烷三基、環己烷三基、環庚烷三基、環辛烷二基、環辛烷三基、環戊伸甲基二基、環己伸甲基二基、環己烷-4, 4-二伸甲基三基、菠烷二基、異菠烷二基、菠烷-5, 5-二伸甲基三基、金剛烷二基、金剛烷伸甲基二基、金剛烷三基、金剛烷伸甲基三基、三環〔5, 2, 1, 0^{2, 6}〕癸二基、三環〔5, 2, 1, 0^{2, 6}〕癸三基、三環〔5, 2, 1, 0^{2, 6}〕癸伸甲基二基、三環〔5, 2, 1, 0^{2, 6}〕癸伸甲基三基、四環〔4, 4, 0, 1^{2, 5}, 0^{7, 10}〕十二烷二基、四環〔4, 4, 0, 1^{2, 5}, 0^{2, 10}〕十二烷三基中所選出之取代基；

X、Y、Z 依上述 Z、Z' 之價數，各自為 1 ~ 5 之整數；

R¹ 為下式

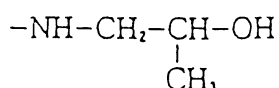
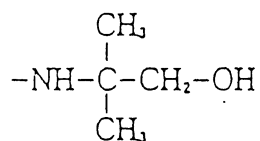


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

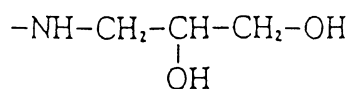
裝

訂

六、申請專利範圍



或



中所選出之取代基；

R^2 為由甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、 n -丁基、異丁基、 $tert$ -丁基、環戊基、環己基、乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等；或此些未取代之烷基或烯基中氫原子之一部分被氰基所取代者；或由環戊基、環戊烯基、環己基、環己烯基、環庚基、環庚烯基、環辛基、菠烷基、菠烷烯基、異菠烷基、金剛烷基、金剛烷伸甲基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸烯基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸伸甲基、四環〔4，4，0，1^{2,5}，0^{7,10}〕十二烷基、或四環〔4，4，0，1^{2,5}，0^{7,10}〕十二烯基中所選出之取代基；

式(1)中， p_1 為正數， p_2 、 p_3 、 p_4 為 0 或正數，且於 $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 1$ 中，滿足

$$0.2 \leq p_1 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.8$$

$$0 \leq p_2 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.6$$

六、申請專利範圍

$$0 \leq p_3 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.5$$

$$0 \leq p_4 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.6$$

之數)。

2. 一種重量平均分子量為 1,000 ~

50,000 之高分子聚矽氧化合物，其特徵為，所含有之如申請專利範圍第 1 項記載之式 (1) 所示具有重複單位之高分子聚矽氧化合物之羧基或羧基及烴基中氫原子之一部份或全部被 1 種或 2 種以上之酸不穩定基所取代；且

酸不穩定基為由下式 (4) 所示基團、下式 (5) 所示基團、碳數 4 ~ 20 之三級烷基、各烷基碳數為 1 ~ 6 之三烷基甲矽烷基及碳數 4 ~ 20 之羧烷基中所選出之 1 種或 2 種以上之基團；



(R^6 、 R^7 為氫原子或碳數 1 ~ 18 之直鏈、支鏈或環狀烷基， R^8 為碳數 1 ~ 18 之可具有雜原子之 1 價烴基， R^6 與 R^7 、 R^6 與 R^8 或 R^7 與 R^8 可相互形成環，形成環時， R^6 、 R^7 、 R^8 各自為碳數 1 ~ 18 之直鏈、支鏈之伸烷基； R^9 為碳數 4 ~ 20 之三級烷基、各烷基碳數為 1 ~ 6 之三烷基甲矽烷基、碳數 4 ~ 20 之羧烷基或上式 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

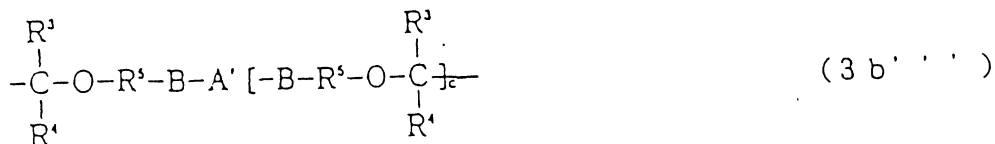
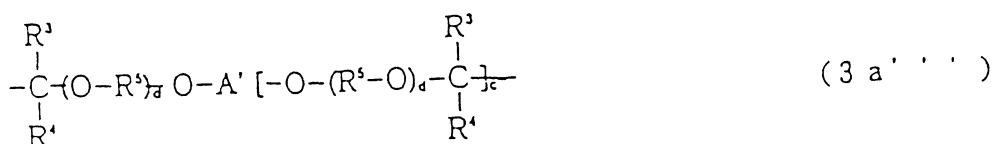
訂

線

六、申請專利範圍

4) 所示基團；a 為 0 ~ 6 之整數），

又，羧基或羧基及烴基中氫原子之一部份或全部被 1 種或 2 種以上之酸不穩定基所取代之上式 (1) 所示之高分子聚矽氧化合物所剩餘之羧基及／或烴基之氫原子，係以羧基及烴基之氫原子全體之 0 莫爾% 至 50 莫爾% 之比例被下式 (3 a'') 或 (3 b'') 所示具有 C - O - C 基之基團所取代，而於分子內及／或分子間形成交聯者；



(式中， R^3 、 R^4 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基，或 R^3 與 R^4 可形成環，形成環時， R^3 、 R^4 為碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈之伸烷基； R^5 為碳數 1 ~ 10 之直鏈、支鏈或環狀之伸烷基；d 為 0 或 1 ~ 5 之整數； A' 為具有 c'' 價之碳數 1 ~ 20 之直鏈、支鏈或環狀之伸烷基、烷三基、烷四基或碳數 6 ~ 30 之伸芳基，此些基團中可夾有雜原子，或與碳原子鍵結之氫原子中之一部分可被烴基、羧基、醯基或氟原子所取代；B 為 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ ；c'' 為 2 ~ 4、c''' 為 1 ~ 3 之整數)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

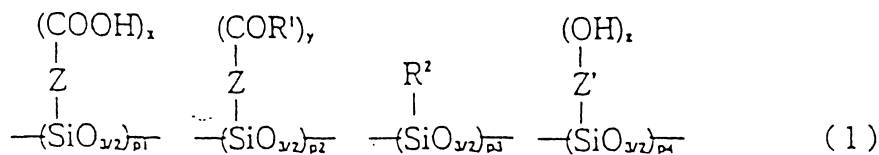
六、申請專利範圍

3 . 一種光阻材料，其特徵為，含有申請專利範圍第 1 項或第 2 項記載之高分子聚矽氧化合物。

4 . 一種光阻材料，其特徵係含有，

(A) 有機溶劑；

(B) 一種重量平均分子量為 1 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 之高分子聚矽氧化合物，其為含有下式 (1) 所示重複單位之高分子聚矽氧化合物，或其中之羧基或羧基及烴基中氫原子之一部份或全部被 1 種或 2 種以上之酸不穩定基所取代之高分子聚矽氧化合物，



[式中，Z 為環戊二基、環己二基、環庚二基、環戊三基、環己三基、環庚三基、環辛二基、環辛三基、蒎烷二基、異蒎烷二基、金剛烷二基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸二基、金剛烷三基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸三基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸伸甲基二基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸伸甲基三基、四環〔4，4，0，1^{2,5}，0^{7,10}〕十二烷二基與四環〔4，4，0，1^{2,5}，0^{2,10}〕十二烷三基中所選出之取代基；

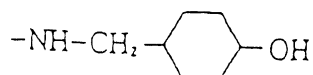
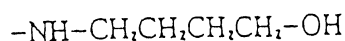
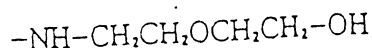
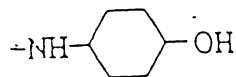
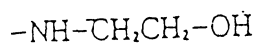
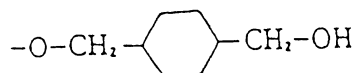
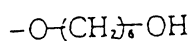
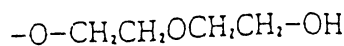
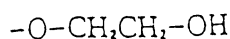
Z' 為伸甲基、伸乙基、丙二基、丁二基、戊二基、己二基、庚二基、辛二基、異丙二基、異丁二基、sec-丁二基、tert-丁三基、異戊二基、新戊二基、乙烯基

六、申請專利範圍

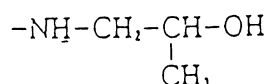
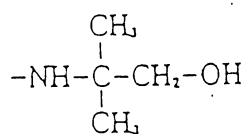
、烯丙基、丙烯二基、丁烯二基、己烯二基、環戊烷二基、環戊烯二基、環己烷二基、環己烯二基、環庚烷二基、環戊烷三基、環己烷三基、環庚烷三基、環辛烷二基、環辛烷三基、環戊伸甲基二基、環己伸甲基二基、環己烷-4, 4-二伸甲基三基、菠烷二基、異菠烷二基、菠烷-5, 5-二伸甲基三基、金剛烷二基、金剛烷伸甲基二基、金剛烷三基、金剛烷伸甲基三基、三環〔5, 2, 1, 0^{2, 6}〕癸二基、三環〔5, 2, 1, 0^{2, 6}〕癸三基、三環〔5, 2, 1, 0^{2, 6}〕癸伸甲基二基、三環〔5, 2, 1, 0^{2, 6}〕癸伸甲基三基、四環〔4, 4, 0, 1^{2, 5}, 0^{7, 10}〕十二烷二基、四環〔4, 4, 0, 1^{2, 5}, 0^{2, 10}〕十二烷三基中所選出之取代基；

X、Y、Z 依上述 Z、Z' 之價數，各自為 1 ~ 5 之整數；

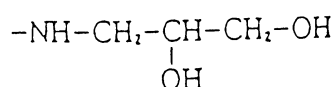
R¹ 為下式



六、申請專利範圍



或



中所選出之取代基；

R^2 為由甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、 n -丁基、異丁基、 $tert$ -丁基、環戊基、環己基、乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等；或此些未取代之烷基或烯基中氫原子之一部分被氰基所取代者；或由環戊基、環戊烯基、環己基、環己烯基、環庚基、環庚烯基、環辛基、菠烷基、菠烷烯基、異菠烷基、金剛烷基、金剛烷伸甲基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸烯基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸伸甲基、四環〔4，4，0，1^{2,5}，0^{7,10}〕十二烷基、或四環〔4，4，0，1^{2,5}，0^{7,10}〕十二烯基中所選出之取代基；

式（1）中， p_1 為正數， p_2 、 p_3 、 p_4 為 0 或正數，且於 $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 1$ 中，滿足

$$0.2 \leq p_1 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.8$$

$$0 \leq p_2 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.6$$

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

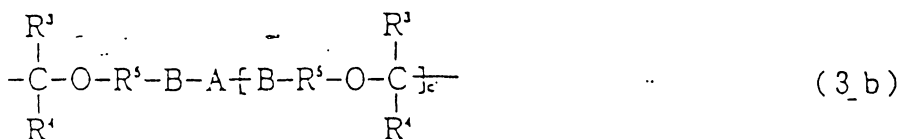
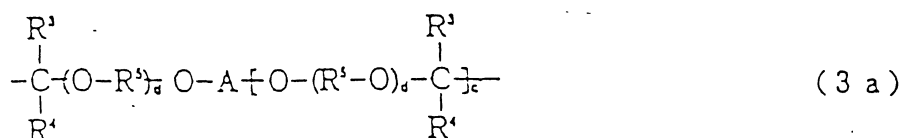
六、申請專利範圍

$$0 \leq p_3 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.5$$

$$0 \leq p_4 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.6$$

之數)；

又，羧基或羧基及烴基中氫原子之一部份被1種或2種以上之酸不穩定基所部分取代之上式(1)所示之高分子聚矽氧化合物後所剩餘之羧基及／或烴基之氫原子，可以對羧基及烴基之氫原子全體之0莫爾%至50莫爾%之比例被下式(3a)或(3b)所示具有C-O-C基之基團所取代，而於分子內及／或分子間形成交聯；



(式中， R^3 、 R^4 為氫原子或碳數1~8之直鏈、支鏈或環狀烷基，或 R^3 與 R^4 可形成環，形成環時， R^3 、 R^4 為碳數1~8之直鏈或支鏈之伸烷基； R^5 為碳數1~10之直鏈、支鏈或環狀之伸烷基；d為0或1~10之整數；A為具有c價之碳數1~50之脂肪族或脂環式飽合烴基、芳香族烴基或雜環基，此些基團中可夾有雜原子，或與碳原子鍵結之氫原子中之一部分可被烴基、羧基、醯基或氟原子所取代；B為-CO-O-、-NHCO-O-或-NHCONH-；c為2~8、c'為1~7之整數)；

(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

(C) 酸產生劑。

5 . 如申請專利範圍第 4 項記載之光阻材料，其可再添加 (D) 溶解控制劑。

6 . 如申請專利範圍第 4 項或第 5 項記載之光阻材料，其可再添加 (E) 鹼性化合物。

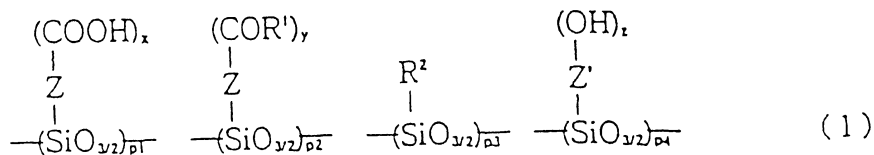
7 . 如申請專利範圍第 4 項記載之光阻材料，其可再添加 (F)：分子內具有 $\equiv C - C O O H$ 基之化合物。

8 . 如申請專利範圍第 4 項記載之光阻材料，其可再添加 (G)：炔醇衍生物。

9 . 一種光阻材料，其特徵為，含有，

(A) 有機溶劑；

(B) 一種重量平均分子量為 1, 0 0 0 ~ 5 0, 0 0 0 之高分子聚矽氧化合物，其為含有下式 (1) 所示重複單位之高分子聚矽氧化合物，或其中之羧基或羧基及烴基中氫原子之一部份或全部被 1 種或 2 種以上之酸不穩定基所取代之高分子聚矽氧化合物，



[式中，Z 為環戊二基、環己二基、環庚二基、環戊三基、環己三基、環庚三基、環辛二基、環辛三基、菠烷二基、異菠烷二基、金剛烷二基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸二基、金剛烷三基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸三基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸伸甲基

(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

二基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸伸甲基三基、四環〔4，4，0，1^{2,5}，0^{7,10}〕十二烷二基與四環〔4，4，0，1^{2,5}，0^{2,10}〕十二烷三基中所選出之取代基；

Z' 為伸甲基、伸乙基、丙二基、丁二基、戊二基、己二基、庚二基、辛二基、異丙二基、異丁二基、s e c - 丁二基、t e r t - 丁三基、異戊二基、新戊二基、乙烯基、烯丙基、丙烯二基、丁烯二基、己烯二基、環戊烷二基、環戊烯二基、環己烷二基、環己烯二基、環庚烷二基、環戊烷三基、環己烷三基、環庚烷三基、環辛烷二基、環辛烷三基、環戊伸甲基二基、環己伸甲基二基、環己烷-4，4-二伸甲基三基、菠烷二基、異菠烷二基、菠烷-5，5-二伸甲基三基、金剛烷二基、金剛烷伸甲基二基、金剛烷三基、金剛烷伸甲基三基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸二基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸三基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸伸甲基二基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕癸伸甲基三基、四環〔4，4，0，1^{2,5}，0^{7,10}〕十二烷二基、四環〔4，4，0，1^{2,5}，0^{2,10}〕十二烷三基中所選出之取代基；

X、Y、Z 依上述 Z、Z' 之價數，各自為 1 ~ 5 之整數；

R¹ 為下式

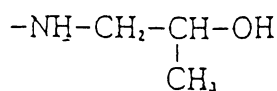
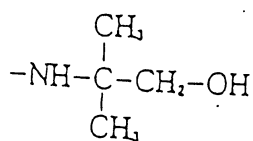
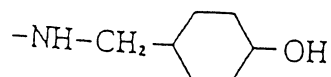
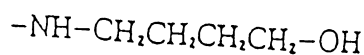
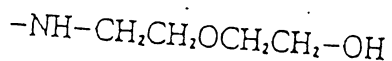
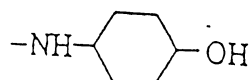
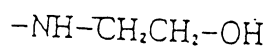
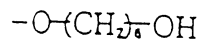
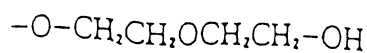
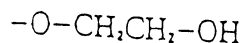
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

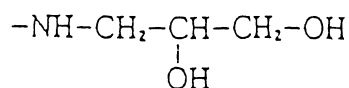
訂

線

六、申請專利範圍



或



中所選出之取代基；

R² 為由甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、環戊基、環己基、乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、環己烯基等；或此些未取代之烷基或烯基中氫原子之一部分被氰基所取代者；或由環戊基、環戊烯基、環己基、環己烯基、環庚基、環庚烯基、環辛基、菠烷基、菠烷烯基、異菠烷基、金剛烷基、金剛烷伸甲基、三環〔5，2，1，0^{2,6}〕

(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

] 癸基、三環〔5, 2, 1, 0^{2, 6}〕癸烯基、三環〔5, 2, 1, 0^{2, 6}〕癸伸甲基、四環〔4, 4, 0, 1^{2, 5}, 0^{7, 10}〕十二烷基、或四環〔4, 4, 0, 1^{2, 5}, 0^{7, 10}〕十二烯基所選出之取代基；

式(1)中，p₁為正數，p₂、p₃、p₄為0或正數，且於p₁ + p₂ + p₃ + p₄ = 1中，滿足

$$0.2 \leq p_1 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.8$$

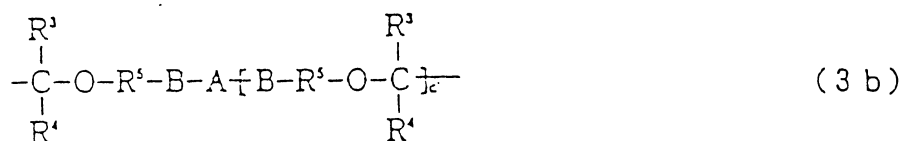
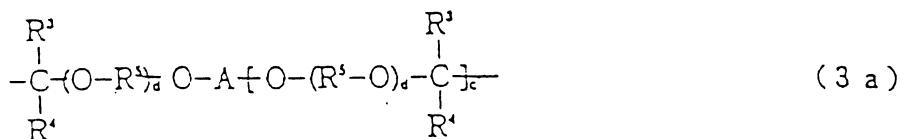
$$0 \leq p_2 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.6$$

$$0 \leq p_3 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.5$$

$$0 \leq p_4 / (p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \leq 0.6$$

之數〕；

又，羧基或羧基及烴基中氫原子之一部份被1種或2種以上之酸不穩定基所部分取代之上式(1)所示之高分子聚矽氧化合物後所剩餘之羧基及／或烴基之氫原子，也可以以羧基及烴基之氫原子全體之0莫爾%至50莫爾%之比例被下式(3a)或(3b)所示具有C-O-C基之基團所取代，而於分子內及／或分子間形成交聯；



(式中，R³、R⁴為氫原子或碳數1~8之直鏈、支鏈或環狀烷基，或R³與R⁴可形成環，形成環時，R³、R⁴為

六、申請專利範圍

碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈之伸烷基； R^5 為碳數 1 ~ 10 之直鏈、支鏈或環狀之伸烷基；d 為 0 或 1 ~ 10 之整數；A 為具有 c 價之碳數 1 ~ 50 之脂肪族或脂環式飽合烴基、芳香族烴基或雜環基，此些基團中可夾有雜原子，或與碳原子鍵結之氫原子中之一部分可被羥基、羧基、醯基或氟原子所取代；B 為 $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 或 $-NHCONH-$ ；c 為 2 ~ 8、c' 為 1 ~ 7 之整數）；

(C) 酸產生劑；

(H) 因酸作用產生交聯之化合物。

10. 一種圖形之形成方法，其係包含，

(i) 將申請專利範圍第 3 項至第 9 中任 1 項記載之光阻材料塗佈於基板上之步驟，

(ii) 其次於加熱後，藉由光罩以波長 300 nm 以下之高能線或電子線進行曝光之步驟，

(iii) 必要時於經加熱處理後，使用顯像液顯像之步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線