

(由本局填寫)

| |
|----------|
| 承辦人代碼： |
| 大類： |
| I P C分類： |

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權日本 2000年2月16日 2000-038309 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)

【發明之技術領域】

本發明係有關一種適合微細加工技術之光阻材料，特別是極適合作為增強化學性光阻材料之基礎聚合物的高分子化合物、光阻材料與使用其形成圖形之方法。

【先前技術】

近年來，隨著 L S I 之高集積化及高速度化，已發展至逐漸尋求圖形線路之微細化之境界。

而微細化得以極速進步之背景中，例如有透鏡的高 N A 化，光阻之性能提高，短波長化等。光阻之高解像度化與高感度化中，以光照射所產生之酸作為觸媒的增強化學性光阻材料因具有優良的性能，故於遠紫外線蝕刻印刷術中成為主流地位之光阻材料（例如特公平

2 - 2 7 6 6 0，特開昭 6 3 - 2 7 8 2 9 號公報等內容）。又，伴隨 i 線（3 6 5 n m）至 K r F（2 4 8 n m）之短波長化的結果，使得 K r F 等離子雷射用光阻材料由 0 . 3 μ m 之製程開始，經過 0 . 2 5 μ m 之線路，到達目前 0 . 1 8 μ m 線路之量產化，而隨後又開始對 0 . 1 5 μ m 之線路製程進行研究，使得微細化程度更加快速。

A r F（1 9 3 n m）使得所設計線路之微細化有希望達到 0 . 1 3 μ m 以下之製程，但因酚醛或或聚乙烯基苯酚系等以往使用之樹脂，於 1 9 3 n m 附近具有極強之吸收，故無法作為光阻用之基礎樹脂使用。其中，又為確

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(2)

保透明性與必要之乾蝕刻耐性，故亦開始研究使用丙烯酸或環烯烴系之脂環族系樹脂（特開平9-73173號，特開平10-10739號，特開平9-230595號公報，W O 9 7 / 3 3 1 9 8）。

目前雖期待 F_2 (157 nm) 之 $0.10 \mu m$ 以下之微細化，但將越來越難確保其透明性，已知 Ar F 用基礎聚合物之聚丙烯樹脂完全不透光，環烯烴系中，具有羰鍵結之化合物亦具有極強之吸收。又，Kr F 用基礎樹脂之聚乙烯苯酚中，於 160 nm 附近具有吸收之窗口，故可提升少許之透過率，但距離實用階段上存在有相當之距離。

本發明鑒於上記之事實，而以開發 300 nm 以下，特別是對 F_2 (157 nm)、 Kr_2 (146 nm)、 $KrAr$ (134 nm)、 Ar_2 (121 nm) 等真空紫外線之透過率更為優良的增強化學性光阻材料之基礎聚合物極為有用之新穎高分子化合物，及使用含此之增強化學性光阻材料形成圖形之方法為本發明之目的。

【發明之內容與發明之實施形態】

本發明者為達上述目的經過深入研究檢討結果，得知使用含氟化之酯基的樹脂作為基礎樹脂時，可得到確保兼具透明性與鹼可溶性樹脂之增強化學性光阻材料，因而完成本發明。

即，本發明提供一種下記之高分子化合物、光阻材料

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (3)

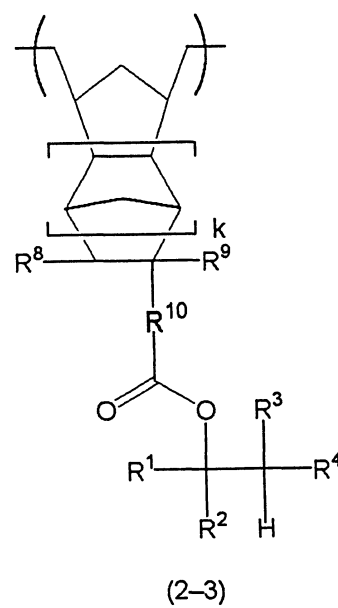
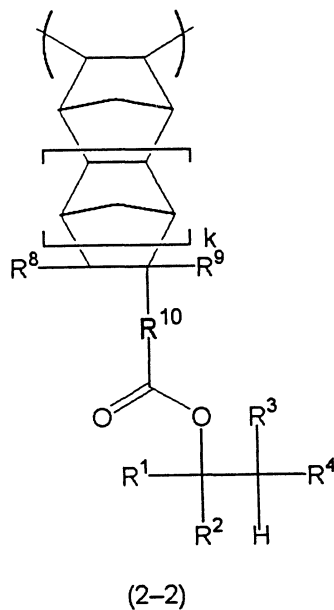
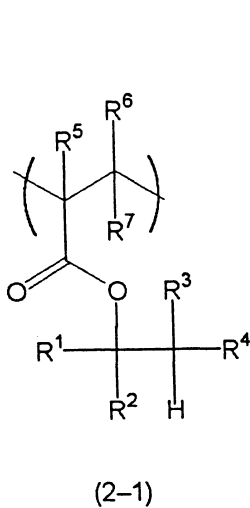
與形成圖形的方法。

[I]、一種高分子化合物，其係含有下記式 (1) 所示基團者；



(式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 為氫原子、氟原子、碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或氟化烷基；且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 中至少 1 個含有氟原子)。

[II]、如上述 [I] 之高分子化合物，其係含有式 (2 - 1)、(2 - 2)、(2 - 3)、(2 - 4)、(2 - 5) 所示任一重複單位者；

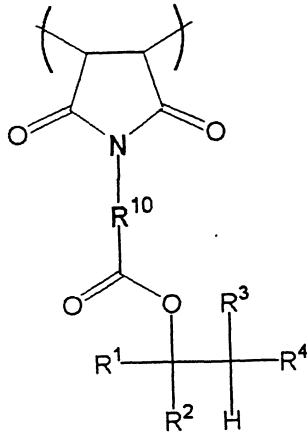


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

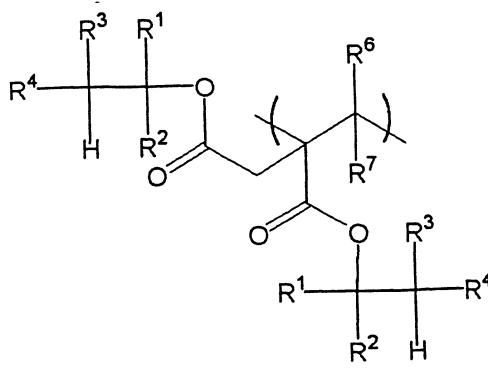
訂

線

五、發明說明 (4)



(2-4)



(2-5)

(式中， R^5 、 R^6 、 R^7 為氫原子、氟原子、碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或氟化烷基； R^8 與 R^9 為氫原子、甲基、或 $CH_2CO_2R^{11}$ ； R^{11} 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀伸烷基或經取代之烷基； R^{10} 為碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀伸烷基或氟化伸烷基； k 為 0 或 1；且 R^1 至 R^4 具有與上記相同之意義)。

[I I I]、一種光阻材料，其係含有 [I] 或 [I I] 所記載之高分子化合物。

[I V]、一種增強化學性正型光阻材料，其特徵係含有

- (A) [I] 或 [I I] 之高分子化合物，
- (B) 有機溶劑，
- (C) 酸產生劑。

[V]、如上述 [I V] 之光阻材料，其尚含有鹼性化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (5)

{ V I }、如上述 { I V } 或 { V } 之光阻材料，其尚含有溶解阻礙劑。

{ V I I }、一種形成圖形的方法，其特徵係包含

(1) 將上記 { I I I } 至 { V I } 中任一項之增強化學性光阻材料塗佈於基板上之步驟與，

(2) 於加熱處理後，介由光罩使用波長 3 0 0 n m 以下之高能量線或電子線進行曝光之步驟與，

(3) 必要時於加熱處理後，使用顯影液進行顯影之步驟。

提昇 1 5 7 n m 附近的透過率之方法，例如降低羰基或碳－碳間之雙鍵數目亦為其中一種方法，又，將氟原子導入基礎聚合物中以提昇透過率亦為極具有希望之另一種方法。實際上，於聚乙烯基苯酚之芳香環上導入氟原子時可使聚合物得到近乎實用之透過率。但，此聚合物使用 F₂ 雷射等高能量光進行照射時，其顯像步驟將極顯著地進行，故極難達到作為光阻使用之實用化程度。相對於此，含有以丙烯酸系樹脂或降冰片烷衍生物產生之脂環族化合物為主鏈之高分子化合物中導入氟原子所得之聚合物，因可抑制其吸收故可解決負型化之問題。特別是，本發明之導入氟化烷基所得之酯類可提高 1 5 7 n m 附近之透過率，故可具有酸不穩定性，且兼具有鹼溶解性之反差擴大效果。

以下，將對本發明作更詳細之說明。

本發明之高分子化合物，其係為含有下記式 (1) 所

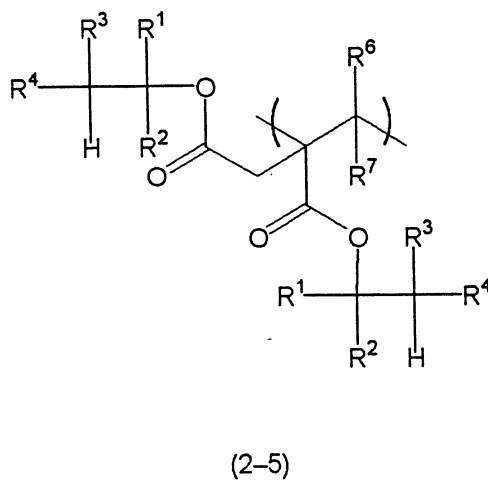
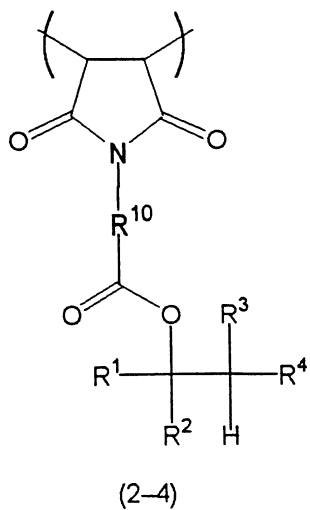
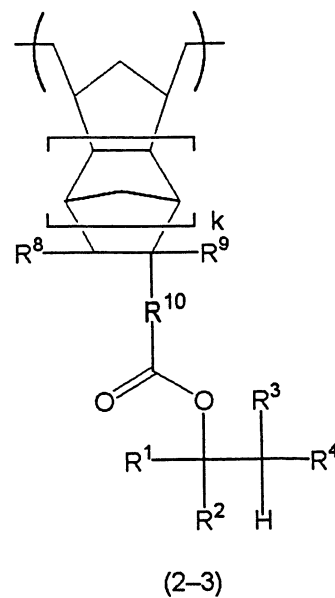
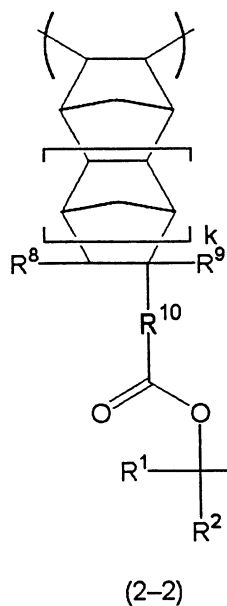
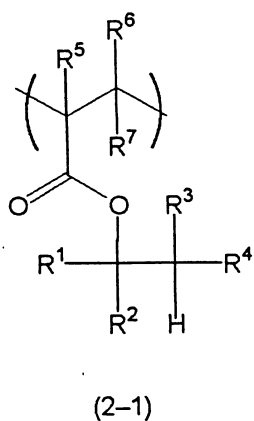
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

示基團者，特別是含有下記式(2-1)~(2-5)所示任一重複單位者；



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (7)

式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 為氫原子、氟原子、碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或氟化烷基；且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 中至少 1 個含有氟原子。 R^5 、 R^6 、 R^7 為氫原子、氟原子、碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或氟化烷基； R^8 與 R^9 為氫原子、甲基、或 $CH_2CO_2R^{11}$ ； R^{11} 為碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀伸烷基或經取代之烷基； R^{10} 為碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀伸烷基或氟化伸烷基； k 為 0 或 1。

其中，碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、 n -丁基、 sec -丁基、 $tert$ -丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、 n -辛基等；特別是以碳數 1 至 12，又以碳數 1 至 10 者為最佳。又，氟化烷基係為上記烷基中氫原子的一部份或全部受氟原子所取代者，例如三氟甲基、2, 2, 2-三氟乙基、3, 3, 3-三氟丙基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-七氟丙基等。又，經取代之烷基例如上記氟化之烷基等。又，碳數 1 至 20 之伸烷基、氟化伸烷基等係為上述碳數 1 至 20 之烷基、氟化烷基中去除 1 個氫原子者，其中又以碳數 1 至 12 者為較佳，以碳數 1 至 10 者為最佳。

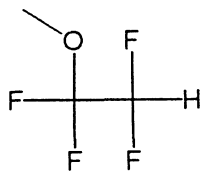
上記式 (1) 之基團例如下記 (3 - 1) ~ (3 - 3) 所示之基團等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

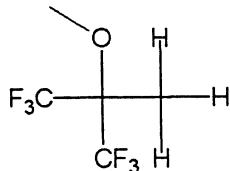
訂

線

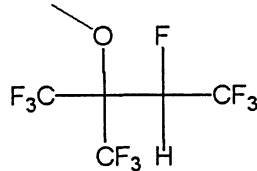
五、發明說明 (8)



(3-1)

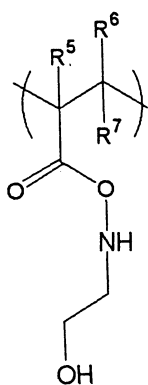


(3-2)

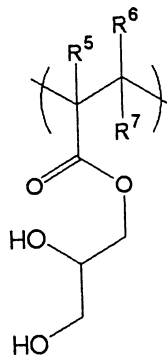


(3-3)

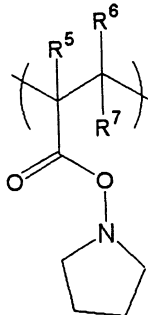
本發明之高分子化合物，除上記單位以外，為提高密著性時，可再導入下記重複單位 (4) ~ (3 9) 。



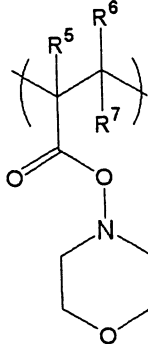
(4)



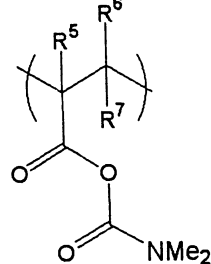
(5)



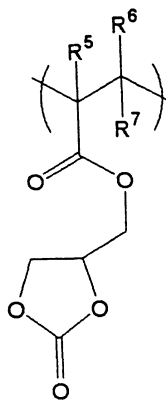
(6)



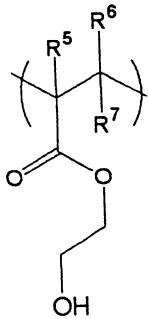
(7)



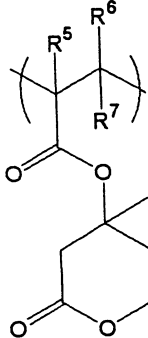
(8)



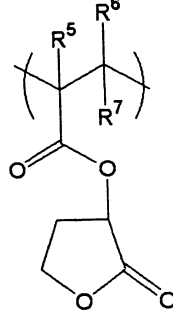
(9)



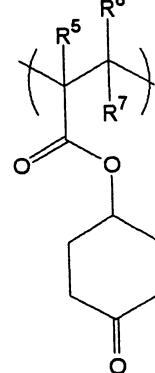
(10)



(11)

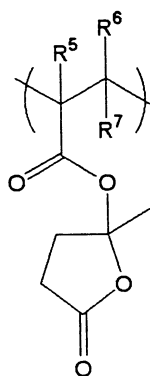


(12)

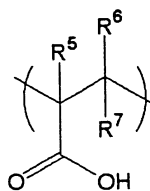


(13)

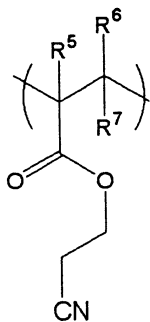
五、發明說明(9)



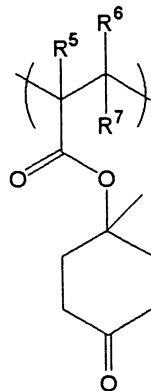
(14)



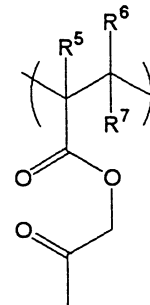
(15)



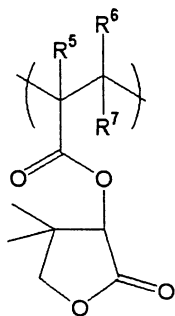
(16)



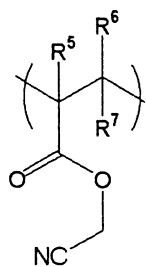
(17)



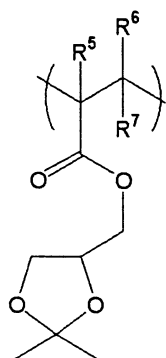
(18)



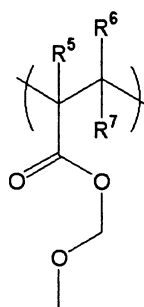
(19)



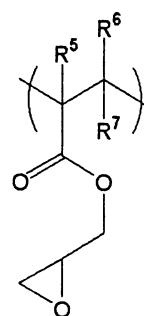
(20)



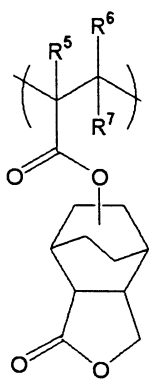
(21)



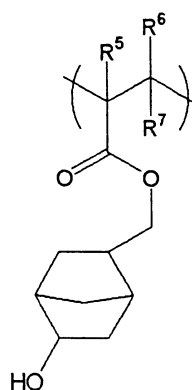
(22)



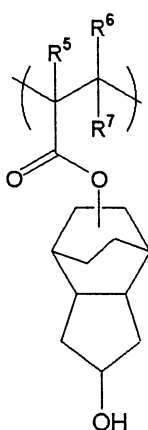
(23)



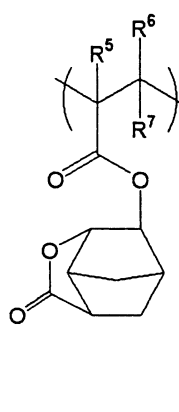
(24)



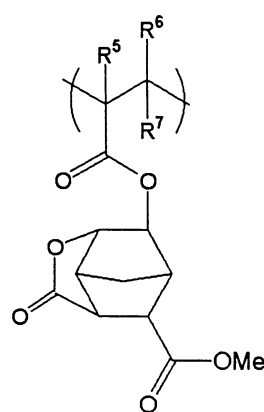
(25)



(26)



(27)



(28)

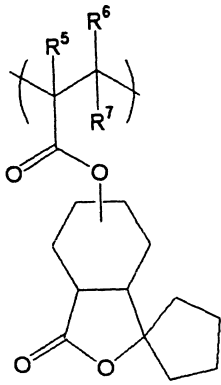
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

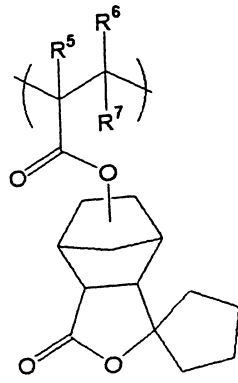
訂

線

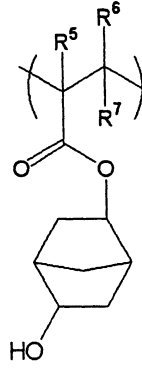
五、發明說明 (10)



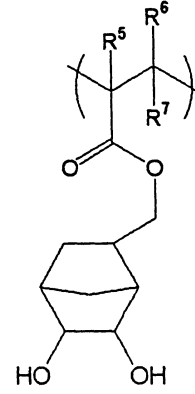
(29)



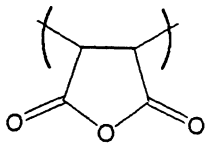
(30)



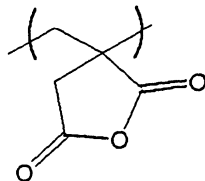
(31)



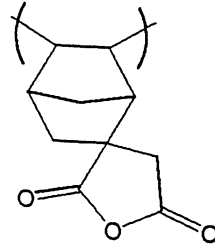
(32)



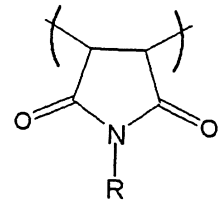
(33)



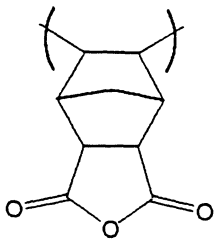
(34)



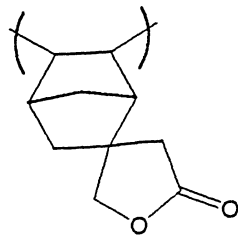
(35)



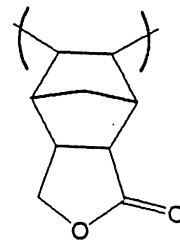
(36)



(37)



(38)



(39)

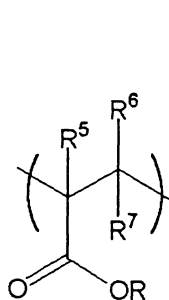
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

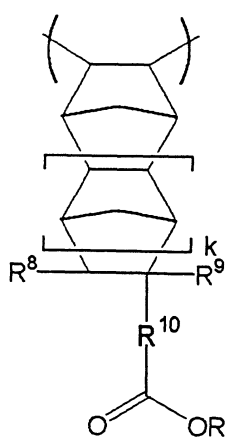
五、發明說明 (11)

(式中， R^5 、 R^6 、 R^7 具有與上記相同之意義)

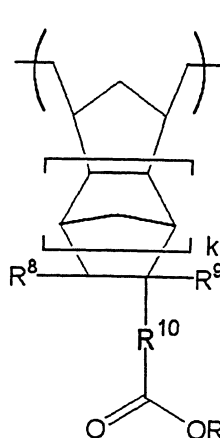
又，為提高反差時，可再導入具有不含氟原子之酸不穩定基的例如下記式 (i) ~ (v) 所示之重複單位。



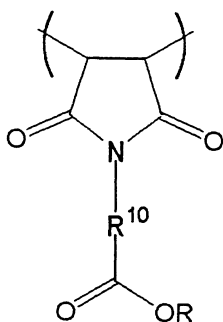
(i)



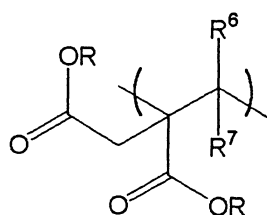
(ii)



(iii)



(iv)



(v)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

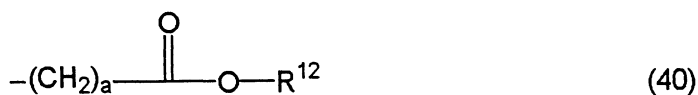
訂

線

五、發明說明 (12)

(式中， R^5 至 R^{11} 具有與上記相同之意義， R 為酸不穩定基)

酸不穩定基 R ，可作各種選擇，其具體之例示係如下記式 (40)、(41) 所示之基，下記式 (42) 所示碳數 4 至 40 之三級烷基，碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基，碳數 4 至 20 之羧烷基等為佳。



R^{12} 為碳數 4 至 20、較佳為 4 至 15 之三級烷基、各烷基為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之羧烷基或上記式 (42) 所示之基；三級烷基之具體例如

tert-丁基、tert-戊基、1,1-二乙基丙基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基等。三烷基矽烷基之具體例如三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、二甲基-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

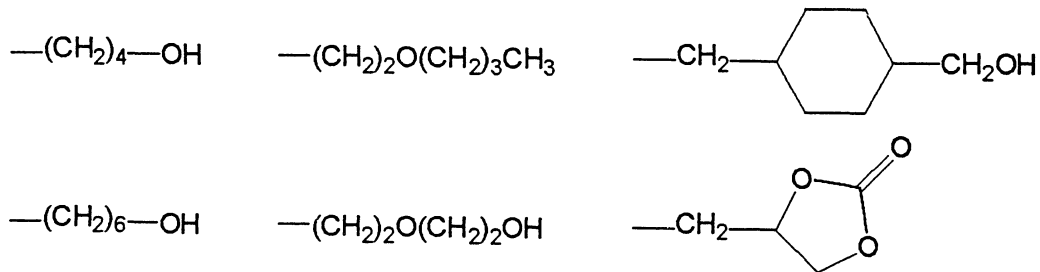
線

五、發明說明 (13)

t e r t - 丁矽烷基等。羰烷基之具體例如 3 - 羰基環己基、4 - 甲基 - 2 - 羰基噁烷 - 4 - 基、5 - 甲基 - 2 - 二氧五環環 - 5 - 基等。a 為 0 至 6 之整數。

R^{13} 、 R^{14} 為氫原子或碳數 1 至 18，較佳為 1 至 10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n - 丁基、s e c - 丁基、t e r t - 丁基、環戊基、環己基、2 - 乙基己基、n - 辛基等；

R^{15} 為碳數 1 至 18，較佳為 1 至 10 之可含有氧原子等雜原子之 1 價烴基，直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，且其氫原子之一部分可被羥基、烷氧基、羰基、胺基、烷胺基所取代者，其具體例如下記之經取代的烷基等。



R^{13} 與 R^{14} 、 R^{13} 與 R^{15} 、 R^{14} 與 R^{15} 可形成環，形成環時， R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 各自為碳數 1 至 18、較佳為 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。

上記式 (40) 所示酸不穩定基，具體之例如

t e r t - 丁氧羰基、t e r t - 丁氧羰甲基、t e r t - 戊氧羰基、t e r t - 戊氧羰甲基、1, 1 - 二乙基丙氧羰基、1, 1 - 二乙基丙氧羰甲基、1 - 乙基環戊氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

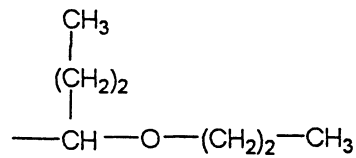
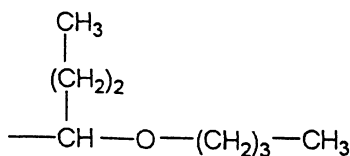
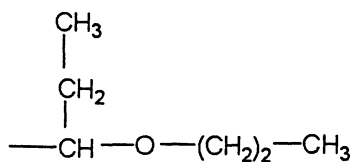
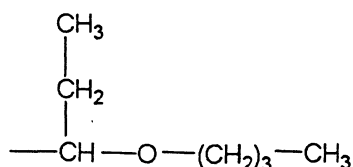
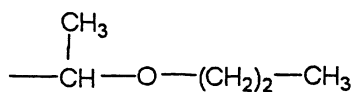
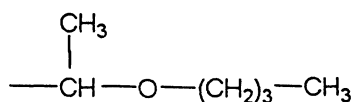
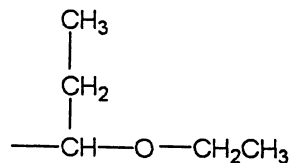
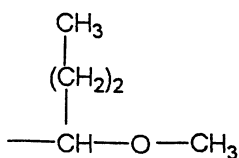
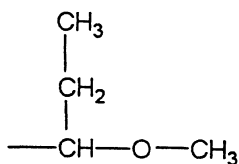
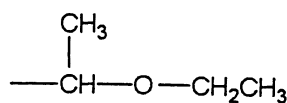
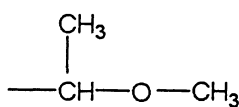
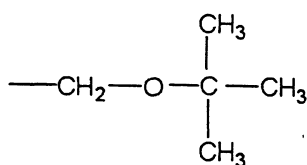
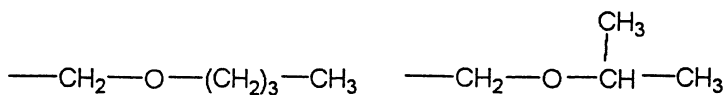
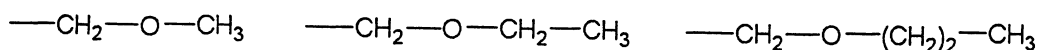
訂

線

五、發明說明 (14)

羰基、1-乙基環戊氧基羰甲基、1-乙基-2-環戊烯氧羰基、1-乙基-2-環戊烯氧羰甲基、1-乙氧乙氧羰甲基、2-四氫吡喃氧羰甲基、2-四氫呋喃氧羰甲基等。

上式 (4 1) 所示酸不穩定基中，具有直鏈狀或支鏈狀之取代基者之具體例如下記之基團。

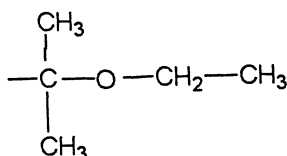
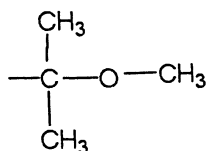
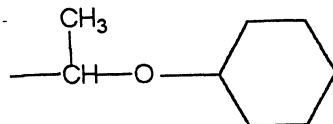
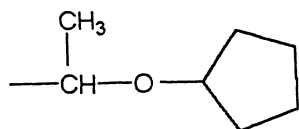


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)



上記式 (4 1) 所示酸不穩定基中為環狀者之具體例如四氫呋喃 - 2 - 基、2 - 甲基四氫呋喃 - 2 - 基、四氫吡喃 - 2 - 基、2 - 甲基四氫吡喃 - 2 - 基等。式 (4 1) 以乙氧乙基、丁氧乙基、丁氧丙基等為佳。

又，式 (4 2) 中， R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 為碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基等之 1 價烴基，其可含有氧、硫、氮、氟等雜原子，且 R^{16} 與 R^{17} 、 R^{16} 與 R^{18} 、 R^{17} 與 R^{18} 可相互鍵結形成環。

式 (4 2) 所示之三級烷基，例如 t e r t - 丁基、三乙基甲基、1 - 乙基降冰片烷基、1 - 甲基環己基、1 - 乙基環戊基、2 - (2 - 甲基) 金剛烷基、2 - (2 - 乙基) 金剛烷基、t e r t - 戊基等。

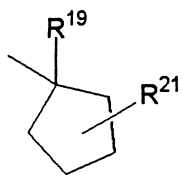
又，三級烷基，例如下記式 (4 3) 至 (5 8) 所示之具體例示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

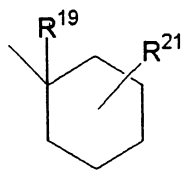
訂

線

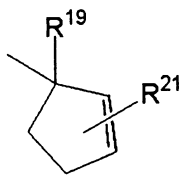
五、發明說明 (16)



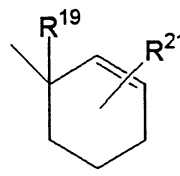
(43)



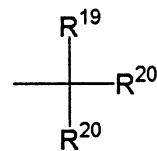
(44)



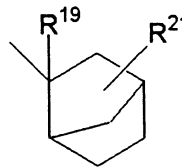
(45)



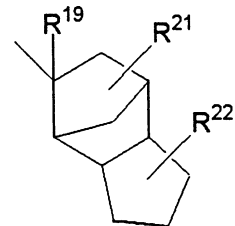
(46)



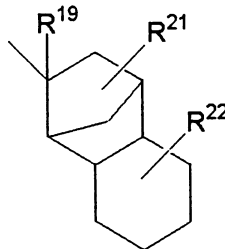
(47)



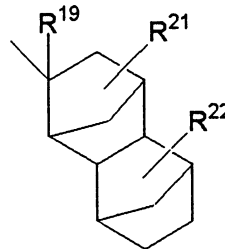
(48)



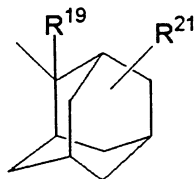
(49)



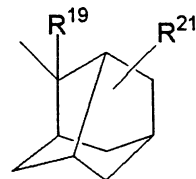
(50)



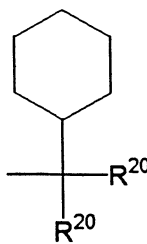
(51)



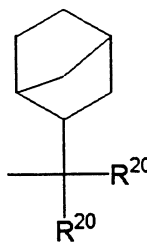
(52)



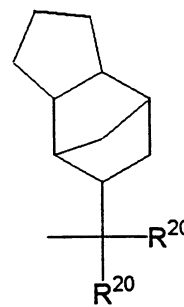
(53)



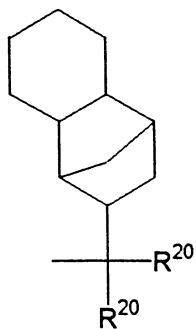
(54)



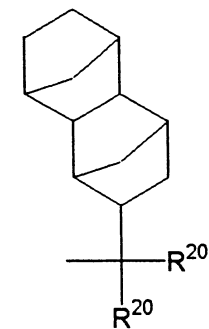
(55)



(56)



(57)



(58)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

其中， R^{1-9} 為碳數 1 至 6 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基。具體而言例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、 n -丁基、 sec -丁基、 n -戊基、 n -己基、環丙基、環丙甲基、環丁基、環戊基、環己基等。 R^{2-6} 為碳數 2 至 6 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基。具體而言例如，乙基、丙基、異丙基、 n -丁基、 sec -丁基、 n -戊基、 n -己基、環丙基、環丙甲基、環丁基、環戊基、環己基等。又， R^{2-1} 、 R^{2-2} 為氫原子、碳數 1 至 6 之可含有雜原子之 1 價烴基、碳數 1 至 6 之可夾有雜原子之 1 價烴基。雜原子例如氧原子、硫原子、氮原子等，其可以 $-O-$ 、 $-OR$ (R 為烷基，以下相同)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NR-$ 之形式含有或夾有。

R^{2-1} 、 R^{2-2} 為氫原子、烷基、羥烷基、烷氧烷基、烷氧基、烷氧烷基等，其可為直鏈狀、支鏈狀、環狀等皆可。具體而言，例如甲基、羥甲基、乙基、羥乙基、丙基、異丙基、 n -丁基、 sec -丁基、 n -戊基、 n -己基、甲氧基、甲氧甲氧基、乙氧基、 $tert$ -丁氧基等。

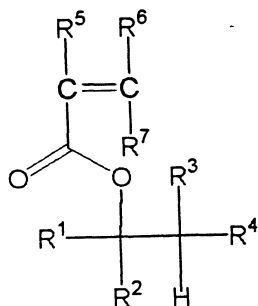
合成本發明高分子化合物時，係將具有上記式 (1) 基團之碳-碳雙鍵聚合物、特別是具有式 (2-1) ~ (2-5) 單位之單體，例如式 (2-1) 之情形中，為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

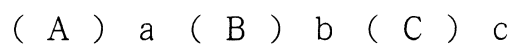
線

五、發明說明 (18)



所示單體，或必要時與可具有式 (4) ~ (3 9) 單位之單體類或具有式 (i) ~ (v) 單位之單體類與溶媒混合，添加觸媒後，且依必要性於加熱中或冷卻中進行聚合反應。聚合反應係受起始劑 (或觸媒) 之種類、起始方法 (光、熱、放射線、等離子射線等)、聚合條件 (溫度、壓力、濃度、溶媒、添加物等) 等所控制。本發明之高分子化合物之聚合中，一般係以 A I B N 等自由基開始進行聚合之自由基共聚法、使用烷基鋰等觸媒之離子聚合法 (陰離子聚合法)。此些聚合法可以一般之方式進行。

其中，具有式 (1) 基團之單位為 A，式 (4) 至 (3 9) 所示單位為 B，式 (i) 至 (v) 所示單位為 C 之情形中，本發明之高分子化合物係如下記式所示。



此情形中，a 為正數，b、c 為 0 或正數，其中較佳者例如下記所示者。

$$0.1 \leq a / (a + b + c) \leq 0.8, \text{ 更佳為}$$

$$0.3 \leq a / (a + b + c) \leq 0.6,$$

$$0 \leq b / (a + b + c) \leq 0.8, \text{ 更佳為 } 0.1 \leq$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (19)

$$b / (a + b + c) \leq 0 . 6 ,$$

$$1 \leq c / (a + b + c) \leq 0 . 5 , \text{更佳爲 } 0 \leq a / (a + b + c) \leq 0 . 3 .$$

又，上記高分子化合物之重量平均分子量爲 1, 0 0 0 至 1, 0 0 0, 0 0 0，又以 2, 0 0 0 至 1 0 0, 0 0 0 爲佳。

本發明之高分子化合物，可作爲光阻材料、特別是增強化學性，即增強化學性正型光阻材料之基礎樹脂使用。

因此，本發明係提供一種含有

(A) 上記高分子化合物 (基礎樹脂) ，

(B) 有機溶劑，

(C) 酸產生劑

之增強化學性正型光阻材料。

此情形中，此些光阻材料可再添加

(D) 鹼性化合物，

(E) 溶解阻礙劑。

其中，本發明所使用 (B) 成份之有機溶劑，只要是
可以溶解基礎樹脂、酸產生劑、其他添加劑等之有機溶媒
皆可以使用。此有機溶劑例如，環己酮、甲基 - 2 - n -
戊酮等酮類； 3 - 甲氧基丁醇、 3 - 甲基 - 3 - 甲氧基丁
醇、 1 - 甲氧基 - 2 - 丙醇、 1 - 乙氧基 - 2 - 丙醇等醇
類； 丙二醇單甲基醚、 乙二醇單甲基醚、 丙二醇單乙基醚
、 乙二醇單乙基醚、 丙二醇二甲基醚、 二乙二醇二甲基醚
等醚類； 丙二醇單甲基醚乙酸酯、 丙二醇單乙基醚乙酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (20)

、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、丙二醇-單-t e r t - 丁醚乙酸酯等酯類。

又，亦可使用氟化之有機溶媒，具體之例示如2-氟基苯甲醚、3-氟基苯甲醚、4-氟基苯甲醚、2,3-二氟基苯甲醚、2,4-二氟基苯甲醚、2,5-二氟基苯甲醚、5,8-二氟基-1,4-苯駢二噁烷、2,3-二氟基苄醇、1,3-二氟基-2-丙醇、2',4'-二氟基苯丙酮、2,4-二氟基甲苯、三氟基乙醛乙基半縮醛、三氟基乙醯胺、三氟乙醇、2,2,2-三氟基乙基丁酯、乙基五氟基丁酯、乙基七氟基丁酯、乙基六氟基戊基甲酯、乙基-3-羥基-4,4,4-三氟基丁酯、乙基-2-甲基-4,4,4-三氟乙醯乙酸酯、乙基五氟基苯甲酸酯、乙基五氟基丙酸酯、乙基五氟丙炔基乙酸酯、乙基全氟基辛酸酯、乙基-4,4,4-三氟乙醯乙酸酯、乙基-4,4,4-三氟基丁酯、乙基-4,4,4-三氟基丁烯酸酯、乙基三氟基磺酸酯、乙基-3-(三氟甲基)丁酯、乙基三氟基丙酮酸酯、S-乙基三氟基乙酸酯、氟基環己烷、2,2,3,3,4,4,4-七氟基-1-丁醇、1,1,1,2,2,3,3-七氟基-7,7-二甲基-4,6-辛二醇、1,1,1,3,5,5,5-七氟基戊烷-2,4-二酮、3,3,4,4,5,5,5-七氟基-2-戊酮、異丙基-4,4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (21)

， 4 - 三氟乙醯乙酸酯、甲基全氟癸酸酯、甲基全氟（ 2 - 甲基 - 3 - 噁基己酸酯）甲基全氟壬酸酯、甲基全氟辛酸酯、甲基 - 2， 3， 3， 3 - 四氟基丙酸酯、甲基三氟基乙醯乙酸酯、 1， 1 1， 2， 2， 6， 6， 6 - 八氟基 - 2， 4 - 己二醇、 2， 2， 3， 3， 4， 4， 5， 5 - 八氟基 - 1 - 戊醇、 1 H， 1 H， 2 H， 2 H - 全氟基 - 1 - 癸醇、全氟（ 2， 5 - 二甲基 - 3， 6 - 二噁烷陰離子基）酸甲基酯、 2 H - 全氟 - 5 - 甲基 - 3， 6 - 二氧代壬烷、全氟（ 2， 5 - 二甲基 - 3， 6 - 二噁烷陰離子基）酸甲基酯、 1 H， 1 H， 2 H， 3 H， 3 H - 全氟基壬烷 - 1， 2 - 二醇、 1 H， 1 H， 9 H - 全氟基 - 1 - 壬醇、 1 H， 1 H - 全氟基辛醇、 1 H， 1 H， 2 H， 2 H - 全氟基辛醇、 2 H - 全氟基 - 5， 8， 1 1， 1 4 - 四甲基 - 3， 6， 9， 1 2， 1 5 - 五氧雜十八烷、全氟基三丁胺、全氟基三己胺、全氟基 - 2， 5， 8 - 三甲基 - 3， 6， 9 - 三氮雜十三烷基酸甲酯、全氟基三戊胺、全氟基三丙胺、 1 H， 1 H， 2 H， 3 H， 3 H - 全氟基十一烷 - 1， 2 - 二醇、三氟基丁醇、 1， 1， 1 - 三氟基 - 5 - 甲基 - 2， 4 - 己二酮、 1， 1， 1 - 三氟基 - 2 - 丙醇、 3， 3， 3 - 三氟基 - 1 - 丙醇、 1， 1， 1 - 三氟基 - 2 - 丙基乙酸酯、全氟丁基四氫呋喃、全氟基（丁基四氫呋喃）、全氟基萘烷、全氟基（ 1， 2 - 二甲基環己烷）、全氟基（ 1， 3 - 二甲基環己烷）、丙二醇三氟甲基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚三氟甲基乙酸酯、三氟

五、發明說明 (22)

甲甲基醋酸丁酯、3-三氟甲氧基丙酸甲酯、全氟環己酮、丙二醇三氟甲基醚、三氟乙酸丁酯、1,1,1-三氟基-5,5-二甲基-2,4-己二酮等。

此些溶煤可單獨使用1種或將2種以上混合使用，且不限定於上述化合物。本發明中，此些有機溶劑中除可使用對光阻成份中之酸產生劑的溶解性最優良的二乙二醇二甲基醚或1-乙氧基-2-丙醇以外，亦可使用作為安全劑之丙二醇單甲基乙酸酯及其混合溶劑。

(C) 成分之酸產生劑，例如下記式(59)之鎊鹽、式(60)之二偶氮甲烷衍生物、式(61)之乙二肟衍生物、β-酮磺酸衍生物、二磺酸衍生物、硝苯基磺酸酯衍生物、磺酸酯衍生物、醯亞胺基磺酸酯衍生物等。

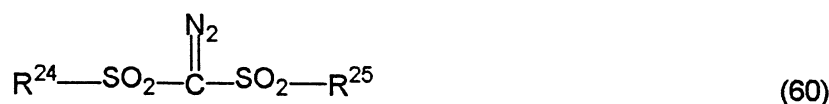


(式中， R^{23} 各自為碳數1至12之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，碳數6至20芳基，或碳數7至12之芳烷基； M^+ 為碘鎊、銻； K^- 為非親核性對向離子， m 為2或3)。

R^{23} 之烷基例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、2-羰基環戊基、降冰片烷基、金剛烷基等；芳基例如苯基、p-甲氧基苯基、m-甲氧基苯基、o-甲氧基苯基、乙氧基苯基、p-tert-丁氧基苯基、m-tert-丁氧基苯基等烷氧基，2-甲基苯基、3-甲

五、發明說明 (23)

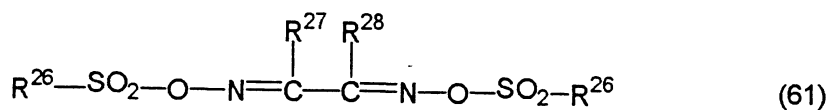
基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-tert-丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等烷基苯基；芳烷基例如苄基、苯乙基等； K^+ 非親核性對向離子，例如氯化物離子、溴化物離子等鹵化物離子，三氟甲酸鹽、1,1,1-三氟乙烷磺酸鹽、全氟丁烷磺酸鹽等氟烷基磺酸鹽，甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、4-氟苯基磺酸鹽、1,2,3,4,5-五氟苯基磺酸鹽等芳基磺酸鹽，甲磺醯鹽、丁烷磺酸鹽等烷基磺酸鹽等。



(式中， R^{24} 、 R^{25} 為碳數1至12之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或鹵化烷基，碳數6至20之芳基或鹵化芳基或碳數7至12之芳烷基)。

R^{24} 、 R^{25} 之烷基例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、環戊基、環己基、降冰片烷基、金剛烷基等；鹵化烷基例如三氟甲基、1,1,1-三氟乙基、1,1,1-三氯乙基、九氟丁基等；芳基例如苯基、p-甲氧苯基、m-甲氧苯基、o-甲氧苯基、乙氧苯基、p-tert-丁氧苯基、m-tert-丁氧苯基等烷氧苯基；2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-tert-丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等烷基苯基；鹵化芳基之氟苯基、氯苯基、1,2,3,4,5-五氟苯基等；芳烷基例如苄基、苯乙基等。

五、發明說明 (24)



(式中， R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 為碳數1至12之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或鹵化烷基，碳數6至20之芳基或鹵化芳基或碳數7至12之芳烷基。 R^{27} 、 R^{28} 可相互鍵結形成環狀構造，形成環狀構造時， R^{27} 、 R^{28} 各自為碳數1至6之直鏈狀、支鏈狀之伸烷基。)

R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 之烷基、鹵化烷基、芳基、鹵化芳基、芳烷基之例示與 R^{24} 、 R^{25} 之說明內容相同；又， R^{27} 、 R^{28} 之伸烷基則如伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基等。

具體而言，例如三氟甲烷磺酸二苯基碘鎗、三氟甲烷磺酸(p-tert-丁氧苯基)苯基碘鎗、p-甲苯磺酸二苯基碘鎗、p-甲苯磺酸(p-tert-丁氧苯基)苯基碘鎗、三氟甲烷磺酸三苯基鎗、三氟甲烷磺酸(p-tert-丁氧苯基)二苯基鎗、三氟甲烷磺酸雙(p-tert-丁氧苯基)苯基鎗、三氟甲烷磺酸三(p-tert-丁氧苯基)鎗、p-甲苯磺酸三苯基鎗、p-甲苯磺酸(p-tert-丁氧苯基)二苯基鎗、p-甲苯磺酸雙(p-tert-丁氧苯基)苯基鎗、p-甲苯磺酸三(p-tert-丁氧苯基)鎗、九氟丁烷磺酸三苯基鎗、丁烷磺酸三苯基鎗、三氟甲烷磺酸三甲基鎗、p-甲苯磺酸三甲基鎗、三氟甲烷磺酸環己甲基(2-羰基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (25)

環己基) 銹、p-甲苯磺酸環己甲基(2-羰基環己基)銹、三氟甲烷磺酸二甲基苯基銹、p-甲苯磺酸二甲基苯基銹、三氟甲烷磺酸二環己基苯基銹、p-甲苯磺酸二環己基苯基銹、三氟甲烷磺三萘基銹、三氟甲烷磺酸環己甲基(2-羰基環己基)銹、三氟甲烷磺酸(2-降冰片烷基)甲基(2-羰基環己基)銹、乙烯雙〔甲基(2-羰基環戊基)銹三氟甲烷磺酸酯〕、1,2'-萘基羰基四氫硫鹽三聚物等銹鹽；雙(苯磺醯基)二偶氮甲烷、雙(p-甲苯磺醯基)二偶氮甲烷、雙(二甲苯磺醯基)二偶氮甲烷、雙(環己磺醯基)二偶氮甲烷、雙(環戊磺醯基)二偶氮甲烷、雙(n-丁基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(異丁基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(sec-丁基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(n-丙基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(異丙基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(tert-丁基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(n-戊基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(異戊基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(sec-戊基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(tert-戊基磺醯基)二偶氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(tert-丁基磺醯基)二偶氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(tert-戊基磺醯基)二偶氮甲烷、1-tert-戊基磺醯基-1-(tert-丁基磺醯基)二偶氮甲烷等二偶氮甲烷衍生物；雙-O-(p-甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二醇、雙-O-(p-甲苯磺醯基)- α -二苯基乙二醇、雙-O-(p-甲苯磺醯基)- α -二環己基乙二醇、雙-O-(p

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (26)

- 甲苯磺醯基) - 2, 3 - 戊二醇乙二肼、雙 - O - (p
 - 甲苯磺醯基) - 2 - 甲基 - 3, 4 - 戊二酮乙二肼、雙
 - O - (n - 丁烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O
 - (n - 丁烷磺醯基) - α - 二乙基乙二肼、雙 - O - (n
 - 丁烷磺醯基) - α - 二環己基乙二肼、雙 - O - (n
 - 丁烷磺醯基) - 2, 3 - 戊二醇乙二肼、雙 - O - (n
 - 丁烷磺醯基) - 2 - 甲基 - 3, 4 - 戊二醇乙二肼、雙
 - O - (甲烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (三
 氟甲烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (1,
 1, 1 - 三氟乙烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - o
 - (t e r t - 丁烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 -
 O - (全氟辛烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O -
 (環己烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (苯磺
 醯基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (p - 氟基苯磺醯
 基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (p - t e r t - 丁
 基苯磺醯) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (二甲苯磺醯
 基) - α - 二甲基乙二肼、雙 - O - (苄烷磺醯基) - α
 - 二甲基乙二肼等乙二肼衍生物； 2 - 環己基羰基 - 2 -
 (p - 甲苯磺醯) 丙烷、 2 - 異丙基磺醯基 - 2 - (p -
 甲苯磺醯基) 丙烷等 β - 酮磺衍生物； 二苯基二磺、二環
 己基二磺等二磺衍生物； p - 甲苯磺酸 2, 6 - 二硝基苯
 、 p - 甲苯磺酸 2, 4 - 二硝基苯等硝基苯基磺酸酯衍生
 物； 1, 2, 3 - 三 (甲烷磺醯基氧) 苯、 1, 2, 3 -
 三 (三氟甲烷磺醯基氧) 苯、 1, 2, 3 - 三 (p - 甲苯

五、發明說明 (27)

磺醯氧基) 苯等磺酸酯衍生物；酞醯亞胺 - 基 - 三氟甲基磺酸酯、酞醯亞胺 - 基 - 甲苯磺酸酯、5 - 降冰片烷基 - 2, 3 - 二羧亞胺 - 基 - 三氟甲基磺酸酯、5 - 降冰片烷基 - 2, 3 - 二羧亞胺 - 基 - 甲苯磺酸酯、5 - 降冰片烷基 - 2, 3 - 二羧亞胺 - 基 - 丁基三氟甲基磺酸酯等亞胺 - 基磺酸酯衍生物等；三氟甲烷磺酸三苯基銻、三氟甲烷磺酸 (p - t e r t - 丁氧苯基) 二苯基銻、三氟甲烷磺酸三 (p - t e r t - 丁氧苯基) 銻、p - 甲苯磺酸三苯基銻、p - 甲苯磺酸 (p - t e r t - 丁氧苯基) 二苯基銻、p - 甲苯磺酸三 (p - t e r t - 丁氧苯基) 銻、三氟甲烷磺酸三萘基銻、三氟甲烷磺酸環己基甲基 (2 - 羧基環己基) 銻、三氟甲烷磺酸 (2 - 降冰片烷基) 甲基 (2 - 羧基環己基) 銻、1, 2 - 萘羧甲基四氫硫苯鎘三氟甲烷等鎘鹽；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) 二偶氮甲烷、雙 (n - 丁基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (異丁基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (s e c - 丁基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (n - 丙基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (異丙基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (t e r t - 丁基磺醯基) 二偶氮甲烷等二偶氮甲烷衍生物；雙 - O - (p - 甲苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - O - (n - 丁基磺醯基) - α - 二甲基乙二肟等乙二肟衍生物等鎘鹽衍生物為佳。又，上記酸產生劑可單獨 1 種或將 2 種以上組合使用。鎘鹽有提高矩形性之優良效果，二偶氮甲烷衍生物及乙二肟衍生物具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (28)

優良之降低定在波之效果，兩者之組合可對圖形外形進行微調整。

酸產生劑之添加量，以對基礎樹脂 100 份（重量份，以下相同）較佳為 0.2 ~ 1.5 份，低於 0.2 份時曝光時之酸產生量較少，而會有感度與解像度惡化之情形產生，高於 1.5 份時會使透明性降低而會產生解像性惡化之情形。

(D) 成份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。添加鹼性化合物可抑制光阻膜中酸之擴散速度而使解像度提高，進而抑制曝光後之感度變化，降低基板或環境之依存性，而提昇曝光寬容度或圖形之外形等。（請參考特開平

5 - 2 3 2 7 0 6，特開平 5 - 2 4 9 6 8 3，特開平

5 - 1 5 8 2 3 9，特開平 5 - 2 4 9 6 6 2，特開平

5 - 2 5 7 2 8 2，特開平 5 - 2 8 9 3 2 2，特開平 5 - 2 8 9 3 4 0 號公報之內容）

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

具體而言，第 1 級脂肪胺例如尿素、甲基胺、乙基胺、n - 丙基胺、異丙基胺、n - 丁基胺、異丁基胺、s e c - 丁基胺、t e r t - 丁基胺、戊基胺、t e r t

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (29)

一 戊基胺、環戊基胺、己基胺、環己基胺、庚基胺、辛基胺、壬基胺、癸基胺、月桂基胺、十六烷基胺、伸甲基二胺、伸乙基二胺、四伸乙基戊胺等；第2級脂肪胺族類例如，二甲基胺、二乙基胺、二-n-丙基胺、二異丙基胺、二-n-丁基胺、二異丁基胺、二-sec-丁基胺、二戊基胺、二環戊基胺、二己基胺、二環己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、二月桂基胺、二鯨蠟基胺、N，N-二甲基伸甲基二胺、N，N-二甲基伸乙基二胺、N，N-二甲基四伸乙基戊胺等；第3級脂肪族胺類例如，三甲基胺、三乙基胺、三-n-丙基胺、三異丙基胺、三-n-丁基胺、三異丁基胺、二-sec-丁基胺、三戊基胺、三環戊基胺、三己基胺、三環己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三壬基胺、三癸基胺、三月桂基胺、三鯨蠟基胺、N，N，N'，N'-四甲基伸甲基二胺、N，N，N'，N'-四甲基伸乙基二胺、N，N，N'，N'-四甲基四伸乙基戊胺等。

又，混合胺類例如，二甲基乙基胺、甲基乙基丙基胺、戊基胺、苳乙基胺、苳基二甲基胺等。芳香族胺類及雜環胺類之具體例如，苳胺衍生物（例如苳胺、N-甲基苳胺、N-乙基苳胺、N-丙基苳胺、N，N-二甲基苳胺、2-甲基苳胺、3-甲基苳胺、4-甲基苳胺、乙基苳胺、丙基苳胺、三甲基苳胺、二硝基苳胺、3-硝基苳胺、4-硝基苳胺、2，4-二硝基苳胺、2，6-二硝基苳胺、3，5-二硝基苳胺、N，N-二甲基苳胺等）、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (30)

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、2 H - 吡咯、1 - 甲基吡咯、2, 4 - 二甲基吡咯、2, 5 - 二甲基吡咯、N - 甲基吡咯等)、噁唑衍生物 (例如噁唑、異噁唑等)、噻唑衍生物 (例如噻唑、異噻唑等)、咪唑衍生物 (例如咪唑、4 - 甲基咪唑、4 - 甲基 - 2 - 苯基咪唑等)、吡唑衍生物、呋喃衍生物、吡咯啉衍生物 (例如吡咯啉、2 - 甲基 - 1 - 吡咯啉等)、吡咯烷衍生物 (例如吡咯烷、N - 甲基吡咯烷、吡咯烷酮、N - 甲基吡咯烷酮等)、咪唑啉衍生物、咪唑並吡啶衍生物、吡啶衍生物 (例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4 - (1 - 丁基苄基) 吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3 - 甲基 - 2 - 苯基吡啶、4 - t - 丁基吡啶、二苯基吡啶、戊基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、二甲氧基吡啶、1 - 甲基 - 2 - 吡咯酮、4 - 吡咯烷酮吡啶、1 - 甲基 - 4 - 苯基吡啶、2 - (1 - 乙基丙基) 吡啶、胺基吡啶、二甲基胺基吡啶等)、噻嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡嗪衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑烷衍生物、哌啶衍生物、哌嗪衍生物、嗎啉衍生物、吡啶衍生物、異吡啶衍生物、1 H - 吡啶衍生物、吡啶啉衍生物、喹啉衍生物 (例如喹啉、3 - 喹啉羧腈等)、異喹啉衍生物、噌啉衍生物、喹啉衍生物、喹啉衍生物、酞嗪衍生物、嘧啶衍生物、喋啶衍生物、呋嗪衍生物、菲繞啉衍生物、吡啶衍生物、吩嗪衍生物、1, 1 0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (31)

— 菲繞啉衍生物、腺嘌呤衍生物、腺苷衍生物、鳥嘌呤衍生物、鳥苷衍生物、尿嘧啶衍生物、尿嘧啶衍生物等等。

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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (32)

醯胺、戊醯胺等。醯亞胺衍生物則例如酞醯亞胺、琥珀醯醇亞胺、馬來醯亞胺等。

又，可再添加式 (6 2) 至 (6 3) 所示鹼性化合物。



(式中， R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{35} 、 R^{36} 為各自獨立之碳數 1 至 20 之直狀、支鏈狀或環狀之伸烷基； R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{37} 、 R^{38} 為氫原子、碳數 1 至 20 之烷基或胺基； R^{32} 與 R^{33} 、 R^{33} 與 R^{34} 、 R^{32} 與 R^{34} 、 R^{30} 與 R^{32} 與 R^{33} 與 R^{31} 、 R^{37} 與 R^{38} 可各自鍵結形成環。此時， m 、 n 、 o 各自為 0 至 20 之整數。但當 m 、 n 、 $o = 0$ 時， R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{35} 、 R^{36} 不含氫原子)

其中， R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{35} 、 R^{36} 之伸烷基可為碳數 1 至 20，較佳為 1 至 10，更佳為碳數 1 至 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、伸環戊基、伸環己基等。

又， R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{37} 、 R^{38} 之烷基例如，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (33)

碳數 1 至 20，較佳為 1 至 8，更佳為碳數 1 至 6 之烷基，其可為直鏈狀、支鏈狀或環狀。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^{32} 與 R^{33} 、 R^{33} 與 R^{34} 、 R^{32} 與 R^{34} 、 R^{32} 與 R^{33} 與 R^{34} 、 R^{37} 與 R^{38} 形成環時，環之碳數為 1 至 20，更佳為 1 至 8，最佳為 1 至 6 為宜，又此些環可具有碳數 1 至 6，特別是 1 至 4 之烷基支鏈。

m、n、o 各自為 0 至 20 之整數，更佳為 1 至 10。最佳為 1 至 8 之整數。

上述 (62)、(63) 之化合物其具體內容，例如，三 { 2 - (甲氧甲氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - (甲氧乙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - (2 - 甲氧乙氧基甲氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - (1 - 甲氧乙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - (1 - 乙氧丙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - { 2 - (2 - 羥乙氧基) 乙氧基 } 乙基 } 胺、4, 7, 13, 16, 21, 24 - 六氧 - 1, 10 - 二氮雜二環 [8, 8, 8] 二十六烷、4, 7, 13, 18 - 四氧 - 1, 10 - 二氮雜二環 [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。特別是第 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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (34)

化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物、三 2 - (甲氧甲氧基乙基) 胺、三 { 2 - (2 - 甲氧乙氧基) 乙基 } 胺、三 { 2 - (2 - 甲氧乙氧甲氧基) 乙基 } 胺、三 (2 - 乙醯氧乙基) 胺、1 - 氮雜 - 1 5 - 冠 - 5 等為佳。

上記鹼性化合物可單獨使用 1 種或將 2 種以上組合使用，其添加量以對基礎樹脂 1 0 0 份為 0 . 0 1 至 2 份，特別是以 0 . 0 1 至 1 份為佳。添加量未達 0 . 0 0 1 份時添加劑之效果未能充分發揮，超過 2 份時解像度或感度會降低。

溶解阻礙劑，例如因酸作用使對鹼顯像液之溶解性產生變化的分子量 3 , 0 0 0 以下之化合物，特別是 2 , 5 0 0 以下之低分子量的苯酚或羧酸衍生物之一部份或全部受酸不穩定基所取代之化合物。酸不穩定基例如本發明中所列舉之含氟之化合物，亦可使用以往不含氟之化合物。

分子量 2 , 5 0 0 以下之苯酚或羧酸衍生物，例如 4 , 4 - (1 - 甲基亞乙基) 雙酚 A 、 [1 , 1 ' - 聯苯基 - 4 , 4 ' - 二醇] 2 , 2 ' - 伸甲基雙 [4 - 甲基苯酚] 、 4 , 4 - 雙 (4 ' - 羥苯基) 戊酸、三 (4 ' - 羥苯基) 甲烷、1 , 1 , 1 - 三 (4 ' - 羥苯基) 乙烷、1 , 1 , 2 - (4 ' - 羥苯基) 乙烷、苯酚酞、百里香酚酞、3 , 3 ' - 二氟基 [(1 , 1 ' - 聯苯基) 4 , 4 ' - 二醇] 、 3 , 3 ' , 5 , 5 ' - 四氟基 [(1 , 1 ' - 聯苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (35)

基) 4, 4' - 二醇)、4, 4' - [2, 2, 2 - 三氟基 - 1 - (三氟甲基) 亞乙基] 雙酚、4, 4' - 伸甲基雙 [2 - 氟基苯酚]、2, 2 - 伸甲基雙 [4 - 氟基苯酚]、4, 4' - 異亞丙基雙 [2 - 氟基苯酚]、環己亞基雙 [2 - 氟基苯酚]、4, 4' - [(4 - 氟基苯基) 伸甲基] 雙 [2 - 氟基苯酚]、4, 4 - 伸甲基雙 [2, 6 - 二氟基苯酚]、4, 4' - (4 - 氟基苯基) 伸甲基雙 [2, 6 - 二氟基苯酚]、2, 6 - 雙 [(2 - 羥基 - 5 - 氟基苯基) 甲基] - 4 - 氟基苯酚、2, 6 - 雙 [(2 - 羥基 - 5 - 氟基苯基) 甲基] - 4 - 氟基苯酚、2, 6 - 雙 [(4 - 羥基 - 3 - 氟基苯基) 甲基] - 4 - 氟基苯酚、2, 4 - 雙 [(3 - 羥基 - 4 - 羥基苯基) 甲基] - 6 - 甲基苯酚等。酸不穩定基例如式 (40) 至 (42) 所示內容。

較適合使用之溶解阻礙劑例如, 3, 3, 5, 5' - 四氟基 [(1, 1' - 聯苯基) - 4, 4' - 二 - t - 丁氧羰基]、4, 4 - [2, 2, 2 - 三氟基 - 1 - (三氟甲基) 亞乙基] 雙酚 - 4, 4' - 二 - t - 丁氧羰酯、雙 (4 - (2' 四氫吡喃氧基) 苯基) 甲烷、雙 (4 - (2' 四氫呋喃氧基) 苯基) 甲烷、雙 (4 - tert - 丁氧基) 甲烷、雙 (4 - tert - 丁氧羰氧基) 甲烷、雙 (4 - (1' - 乙氧乙氧基) 苯基) 甲烷、雙 (4 - (1' - 乙氧丙氧基) 苯基) 甲烷、2, 2 - 雙 (4' - (2" 四氫吡喃氧基)) 丙烷、2, 2 - 雙 (4' - (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (36)

2 " 四氫呋喃氧基) 苯基) 丙烷、2, 2 - 雙 (4 ' - tert - 丁氧苯基) 丙烷、2, 2 - 雙 (4 ' - tert - 丁氧羰氧苯基) 丙烷、2, 2 - 雙 (4 - tert - 丁氧羰甲氧基苯基) 丙烷、2, 2 - 雙 (4 ' - (1 " - 乙氧乙氧基) 苯基) 丙烷、2, 2 - 雙 (4 ' - (1 " - 乙氧丙氧基) 苯基) 丙烷、2, 2 - 雙 (4 ' - (2 " - 四氫吡喃氧基) 苯基) 戊酸 tert 丁酯、4, 4 - 雙 (4 ' - tert - 丁苯基) 戊酸 tert 丁酯、4, 4 - 雙 (4 ' - tert - 丁氧羰氧基苯基) 戊酸 tert 丁酯、4, 4 - 雙 (4 ' - tert - 丁氧羰甲氧基苯基) 戊酸 tert 丁酯、4, 4 - 雙 (4 ' - (1 " - 乙氧乙氧基) 苯基) 戊酸 tert 丁酯、4, 4 - 雙 (4 ' - (1 " - 乙氧丙氧基) 苯基) 戊酸 tert 丁酯、三 (4 - (2 ' - 四氫吡喃氧基) 苯基) 甲烷、三 (4 - (2 ' - 四氫呋喃氧基) 苯基) 甲烷、三 (4 - tert - 丁氧苯基) 甲烷、三 (4 - tert - 丁氧羰氧苯基) 苯基) 甲烷、三 (4 - tert - 丁氧羰氧甲基苯基) 甲烷、三 (4 - (1 ' - 乙氧乙氧基) 苯基) 甲烷、1, 1, 2 - 三 (4 ' - (2 " - 四氫吡喃氧基) 苯基) 乙烷、1, 1, 2 - 三 (4 ' - (2 " - 四氫呋喃氧基) 苯基) 乙烷、1, 1, 2 - 三 (4 ' - tert - 丁氧苯基) 乙烷、1, 1, 2 - 三 (4 ' - tert - 丁氧羰氧苯基) 乙烷、1, 1, 2 - 三 (4 ' - tert - 丁氧羰甲氧基苯基) 乙烷、1, 1, 2 - 三 (4 ' - (1 ' - 乙氧乙氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (37)

基) 苯基) 乙烷、1, 1, 2 - 三 (4 ' - (1 ' - 乙氧丙氧基) 苯基) 乙烷、2 - 三氟甲基苯羧酸 1, 1 - t - 丁酯、2 - 三氟甲基環己烷羧酸 - t - 丁酯、十二羥基萘 - 2, 6 - 二羧酸 - t - 丁酯、膽酸 - t - 丁酯、脫氧膽酸 - t - 丁酯、金剛烷羧酸 - t - 丁酯、金剛烷乙酸 - t - 丁酯、(1, 1 ' - 聯環己基 - 3, 3 ' , 4, 4 ' - 四羧酸四 - t - 丁酯) 等。

本發明之光阻材料中溶解阻礙劑之添加量，以對光阻材料中固體成分 100 份為 20 份以下，較佳為 15 份以下。超過 20 份時，因單體成份增加故會使光阻材料之耐熱性降低。

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

其中，界面活性劑以非離子性者為佳，例如全氟烷基聚氧乙烯醇、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「FC - 430」、 「FC - 431」(皆為住友 3M 公司製)、沙氟隆「S - 141」、 「S - 145」(皆為旭硝子公司製)、優尼但「DS - 401」、 「DS - 403」、 「DS - 451」(皆為大金工業公司製)、美格氟「F - 8151」(大日本油墨公司製)、 「X - 70 - 092」、 「X - 70 - 093」(皆為信越化學

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (38)

工業公司製) 等等。其中較佳者為氟萊特「FC-430」(住友3M公司製)、「X-70-093」(信越化學工業公司製) 等等。

使用本發明之光阻材料以圖形之形成之方法，可採用公知之蝕刻印刷技術等，例如於矽晶圓等基板上以旋轉塗佈方式塗佈厚度0.1至1.0 μm 之膜，將其於熱壓板上以60至200 $^{\circ}\text{C}$ 、10秒至10分鐘、較佳為80至150 $^{\circ}\text{C}$ 、30秒至5分鐘之預熱。其次在上記光阻膜上覆蓋欲形成目的圖形之光罩後，以遠紫外線、等離子雷射線、X線等高能線或電子線在曝光量為1至200 mJ/cm^2 左右，較佳為10至100 mJ/cm^2 下照射後，在熱壓板上以60至150 $^{\circ}\text{C}$ 、10秒至5分鐘，較佳為80至130 $^{\circ}\text{C}$ 、30秒至3分鐘之後照射烘烤 (PEB)。其後使用0.1至5%，較佳為2至3% 四甲基銨氫氧化物 (THAM) 等鹼性水溶液之顯影液，以10秒至3分鐘、較佳為30秒至2分鐘間，以浸漬 (dip) 法、微粒 (puddle) 法、噴撒法 (spray) 法等常用顯影方法於基板上形成目的之圖形。又，本發明之材料，最適合用於使用高能線中254至120 nm 之遠紫外線或等離子雷射線、特別是193 nm 之ArF、157 nm 之F₂、146 nm 之Kr₂、134 nm KrAr、121 nm 之Ar₂等等離子射線、X線及電子線所進行之微細圖形描繪。又，超出上記範圍之上限或下限以外時，可能會有無法得到目的圖案之情形產生。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (39)

【發明之效果】

本發明之光阻材料，可感應高能量線，且對 200 nm 以下，特別是 170 nm 以下之波長具有優良的感度、解像性、等離子蝕刻耐性等，故亦可抑制曝光之進行。因此，本發明之光阻材料，由於具有此種特性，故極適合用於特別是 F₂ 等離子雷射曝光波長吸收較小之光阻材料，故極適合形成微細且對基板為垂直之圖形，因此極適合作為製造超 L S I 用微細圖形之形成材料。

【實施例】

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

〔合成例 1 - 1〕甲基丙烯酸 1，1 - 雙（三氟基甲基）乙酯之合成

將 100 mL 之 T H F 置入 500 mL 之燒瓶中，冷卻至 - 78 °C 後，再將 25 g 六氟基丙酮溶於其中。將 160 mL 之甲基鋰 T H F 溶液（1.0 M）滴入其中，經 2 小時熟成後，再將 17.5 g 甲基丙烯酸氯化物滴入其中，進行 2 小時之熟成。隨後，進行一般之後處理操作步驟，將所得油狀物質於減壓下蒸餾後得 28.3 g 之甲基丙烯酸 1，1 - 雙（三氟基甲基）乙酯。產率為 75 %。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (40)

〔合成例 1 - 2〕 甲基丙烯酸 1, 1 - 雙 (七氟基異丙基) 乙酯之合成

將 1 0 0 m L 之 T H F 置入 5 0 0 m L 之燒瓶中，冷卻至 -78°C 後，再將 2 5 g 雙 (七氟基異丙基) 酮溶於其中。將 7 2 m L 之甲基鋰 T H F 溶液 (1 . 0 M) 滴入其中，經 2 小時熟成後，再將 7 . 9 g 甲基丙烯酸氯化物滴入其中，進行 2 小時之熟成。隨後，進行一般之後處理操作步驟，將所得油狀物質於減壓下蒸餾後得 2 1 . 5 g 之甲基丙烯酸 1, 1 - 雙 (七氟基異丙基) 乙酯。產率為 7 0 % 。

〔合成例 2 - 1〕 甲基丙烯酸 1, 1 - 雙 (三氟甲基) 乙酯之聚合

於 5 0 0 m L 之燒瓶中，將 2 0 g 甲基丙烯酸 1, 1 - 雙 (三氟甲基) 乙酯溶解於 1 0 0 m L 之甲苯中，於充分去除反應系內氧氣後，饋入 0 . 5 0 g 之起始劑 A I B N，升溫至 60°C 後進行 2 4 小時之聚合。

為精製所得之聚合物，則將反應混合物注入甲醇中，並使所得聚合物沉澱。隨後將所得聚合物溶解於丙酮中，再重複注入 5 L 之甲醇中使聚合物沉澱之步驟 2 次後，分離聚合物，並使其乾燥。依此方法所得之 1 7 . 2 g 白色聚合物聚 [甲基丙烯酸 1, 1 - 雙 (三氟甲基) 乙酯] 經光散射法測得其重量平均為 $9,300\text{ g} / \text{m o l}$ ，以 G P C 溶解曲線測得其為分散度 (= M_w / M_n)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (41)

1 . 8 5 之 聚 合 物 。

[合 成 例 2 - 2] 甲 基 丙 烯 酸 1 , 1 - 雙 (七 氟 異 丙 基) 乙 酯 之 聚 合

於 5 0 0 m L 之 燒 瓶 中 , 將 2 0 g 甲 基 丙 烯 酸 1 , 1 - 雙 (七 氟 異 丙 基) 乙 酯 溶 解 於 1 0 0 m L 之 甲 苯 中 , 於 充 分 去 除 反 應 系 內 氧 氣 後 , 饋 入 0 . 3 1 g 之 起 始 劑 A I B N , 升 溫 至 6 0 ° C 後 進 行 2 4 小 時 之 聚 合 。

為 精 製 所 得 之 聚 合 物 , 則 將 反 應 混 合 物 注 入 甲 醇 中 , 並 使 所 得 聚 合 物 沉 澱 。 隨 後 將 所 得 聚 合 物 溶 解 於 丙 酮 中 , 再 重 複 2 次 注 入 5 L 之 甲 醇 中 使 聚 合 物 沉 澱 之 步 驟 後 , 分 離 聚 合 物 , 並 使 其 乾 燥 。 依 此 方 法 所 得 之 1 6 . 5 g 白 色 聚 合 物 聚 [甲 基 丙 烯 酸 1 , 1 - 雙 (三 氟 甲 基) 乙 酯] 經 光 散 射 法 測 得 其 重 量 平 均 為 8 , 7 0 0 g / m o l , 以 G P C 溶 解 曲 線 測 得 其 為 分 散 度 (= M w / M n)

1 . 8 0 之 聚 合 物 。

[合 成 例 2 - 3] 甲 基 丙 烯 酸 1 , 1 - 雙 (三 氟 甲 基) 乙 酯 與 單 體 - 1 之 共 聚 合 (1 : 1)

於 5 0 0 m L 之 燒 瓶 中 , 將 1 0 g 甲 基 丙 烯 酸 1 , 1 - 雙 (三 氟 甲 基) 乙 酯 與 8 . 4 g 之 下 記 單 體 - 1 溶 解 於 1 0 0 m L 之 甲 苯 中 , 於 充 分 去 除 反 應 系 內 氧 氣 後 , 饋 入 0 . 5 0 g 之 起 始 劑 A I B N , 升 溫 至 6 0 ° C 後 進 行 2 4 小 時 之 聚 合 。

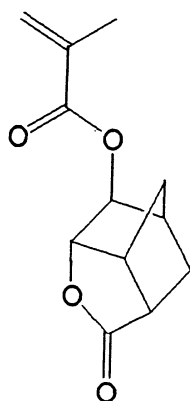
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (42)

為精製所得之聚合物，則將反應混合物注入甲醇中，並使所得聚合物沉澱。隨後將所得聚合物溶解於丙酮中，再重複 2 次注入 5 L 之甲醇中使聚合物沉澱之步驟後，分離聚合物，並使其乾燥。依此方法所得之 14.5 g 白色聚合物經光散射法測得其重量平均為 8,500 g / mol，以 GPC 溶解曲線測得其為分散度 (= M_w / M_n) 1.90 之聚合物。又，經 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果，此聚合物系含有比例為 48 : 52 之甲基丙烯酸 1,1-雙 (三氟甲基) 乙酯與單體 - 1。



[合成例 2 - 4] 甲基丙烯酸 1,1-雙 (三氟甲基) 乙酯與單體 - 2 之共聚合 (1 : 1)

於 500 mL 之燒瓶中，將 10 g 甲基丙烯酸 1,1-雙 (三氟甲基) 乙酯與 6.4 g 之下記單體 - 2 溶解於 100 mL 之甲苯中，於充分去除反應系內氧氣後，饋入 0.50 g 之起始劑 AIBN，升溫至 60 °C 後進行 24 小時之聚合。

為精製所得之聚合物，則將反應混合物注入甲醇中，

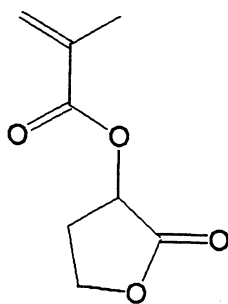
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (43)

並使所得聚合物沉澱。隨後將所得聚合物溶解於丙酮中，再重複 2 次注入 5 L 之甲醇中使聚合物沉澱之步驟後，分離聚合物，並使其乾燥。依此方法所得之 14.0 g 白色聚合物經光散射法測得其重量平均為 8,200 g / mol，以 GPC 溶解曲線測得其為分散度 (= Mw / Mn) 1.95 之聚合物。又，經 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果，此聚合物系含有比例為 49 : 51 之甲基丙烯酸 1,1-雙(三氟甲基)乙酯與單體 - 1。



隨後，將所得聚合物 1 g 充分溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯 (PGMEA) 10 g 中，再以 $0.2\ \mu\text{m}$ 濾網過濾，製得聚合物溶液。

又，合成分子量 10,000、分散度 (= Mw / Mn) 1.10 之 30% 受四氫吡喃基所取代之單分散聚羥基苯乙烯聚合物，作為比較例 1。又，合成分子量 15,000、分散度 1.7 之聚甲基丙烯酸酯作為比較例 2 聚合物。間 / 對比為 40 / 60 之分子量 9,000、分散度 2.5 之酚醛聚合物作為比較例 3 聚合物。經所得之聚合物 1 g 充分溶解於 10 g 丙二醇單甲基醚乙酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (44)

中，再使用 $0.2 \mu\text{m}$ 濾網過濾後，製得聚合物溶液。

將上述所得聚合物溶液以旋轉塗佈方式塗佈於 MgF_2 基板上，並使用熱壓板進行 100°C 、90 秒之烘烤後，於 MgF_2 基板上形成厚度 300nm 之聚合物層。使用真空紫外光度計（日本分光製，VUV200S）測定其於 248nm 、 193nm 、 157nm 下之透過率。其結果如表 1 所示。

【表 1】

| 聚合物 | 透過率 (%) | 透過率 (%) | 透過率 (%) |
|-------------|---------|---------|---------|
| | 248nm | 193nm | 157nm |
| 合成例 2-1 聚合物 | 93 | 90 | 56 |
| 合成例 2-2 聚合物 | 92 | 90 | 60 |
| 合成例 2-3 聚合物 | 92 | 90 | 40 |
| 合成例 2-4 聚合物 | 93 | 89 | 48 |
| 比較例 1 聚合物 | 85 | 1 | 3 |
| 比較例 2 聚合物 | 90 | 70 | 1 |
| 比較例 3 聚合物 | 70 | 1 | 6 |

〔實施例〕

將上記聚合物與下記所示成份依表 2 所示組成內容，依一般方法製得光阻液。

將所得光阻溶液於矽晶圓使用 DUV-30（日產化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (45)

學公司製) 製得膜厚 55 nm 之膜，並以旋轉塗佈之方法將其塗佈於使用 KrF 光 (248 nm) 將反射率壓至 1 % 以下之基板上，再使用熱壓板進行 100 °C、90 秒之烘烤，得光阻厚度 300 nm 之膜。

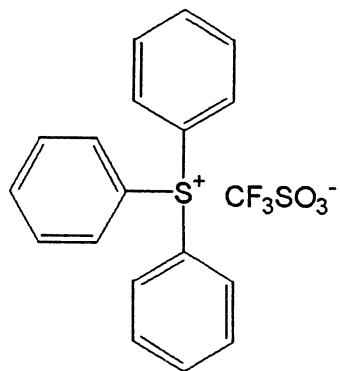
其後藉由 ArF 等離子雷射處理器 (理光公司，NSR-2005EX8A，NA = 0.5， $\sigma 0.7$ 一般照明)，以改變 4 mm 方型曝光面積之方式進行步進曝光，曝光後隨即進行 110 °C、90 秒之烘烤 (PEB) 後，於 2.38 % 之四甲基銨氫氧化物水溶液中進行 60 秒之顯影後，計算其曝光量與殘膜率之關係。將膜厚為 0 時之曝光量設定為 E_{th} ，求得光阻之感度。其結果如表 2 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

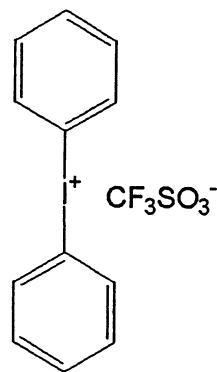
訂

線

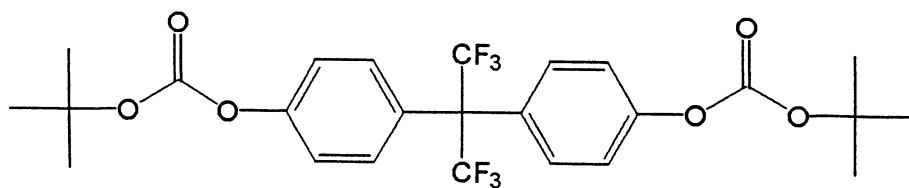
五、發明說明 (46)



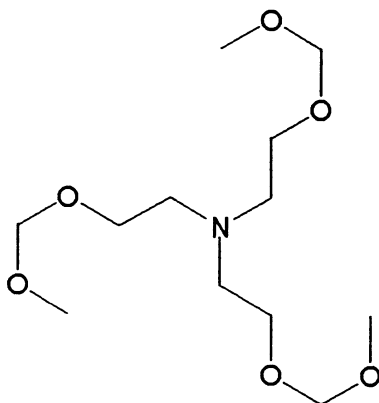
PAG1



PAG2



DRI



TMMEA

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

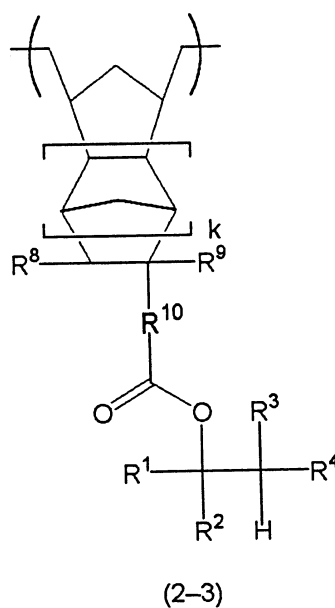
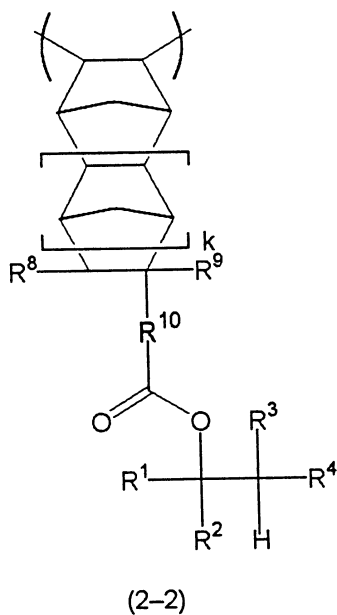
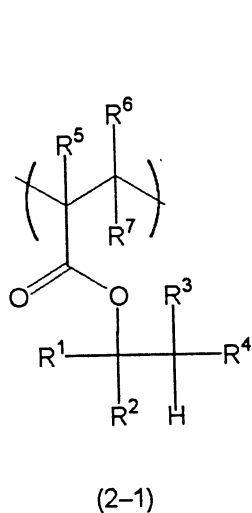
六、申請專利範圍

1. 一種高分子化合物，其係含有下記式(1)所示基團者；

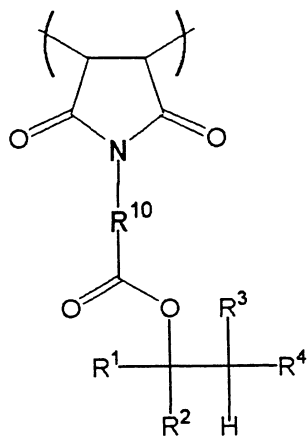


(式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 為氫原子、氟原子、碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或氟化烷基；且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 中至少 1 個含有氟原子)。

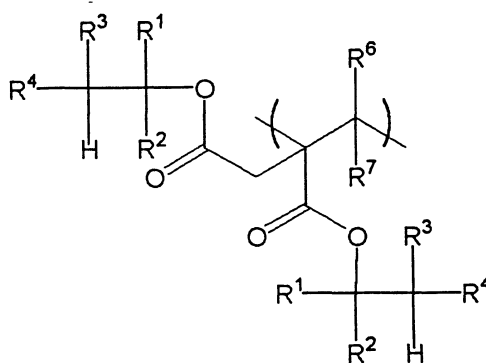
2. 如申請專利範圍第 1 項之高分子化合物，其係含有式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(2-5)所示任一重複單位者；



六、申請專利範圍



(2-4)



(2-5)

(式中， R^5 、 R^6 、 R^7 為氫原子、氟原子、碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或氟化烷基； R^8 與 R^9 為氫原子、甲基、或 $CH_2CO_2R^{11}$ ； R^{11} 為碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀伸烷基或經取代之烷基； R^{10} 為碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀伸烷基或氟化伸烷基； k 為 0 或 1；且 R^1 至 R^4 具有與上記相同之意義)。

3. 一種光阻材料，其係含有申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物。

4. 一種增強化學性正型光阻材料，其特徵係含有

- (A) 申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物，
- (B) 有機溶劑，
- (C) 酸產生劑。

5. 如申請專利範圍第 4 項之光阻材料，其尚含有鹼性化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

6 . 如申請專利範圍第 4 或 5 項之光阻材料，其尚含有溶解阻礙劑。

7 . 一種形成圖形的方法，其特徵係包含

(1) 將如申請專利範圍第 3 至 6 項中任一項之光阻材料塗佈於基板上之步驟與，

(2) 於加熱處理後，介由光罩使用波長 3 0 0 n m 以下之高能量線或電子線進行曝光之步驟與，

(3) 必要時於加熱處理後，使用顯影液進行顯影之步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

公告本

附件：第 90103469 號專利申請案
 中文說明書修正頁 民國 92 年 4 月 10 日修正

92年4月10日
**修正
 補充**

| | |
|------|--|
| 申請日期 | 90 年 2 月 15 日 |
| 案 號 | 90103469 |
| 類 別 | C08F 20/22, 20/24, 32/00, 32/08, 22/40, 22/18, G03F 7/039, 7/004 |

A4
 C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 553959

| | | |
|-------------|---------------|--|
| 一、發明 名稱 | 中 文 | 高分子化合物、光阻材料及形成圖形的方法 |
| | 英 文 | Polymeric compound, resist material and pattern-forming method |
| 二、發明 創作人 | 姓 名 | (1) 原田裕次 (2) 渡邊淳 (3) 島山潤 |
| | 國 籍 | (1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 |
| | 住、居所 | (1) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 -- (2) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 -- (3) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 -- |
| 三、申請人 | 姓 名 (名稱) | (1) 信越化學工業股份有限公司 信越化学工業株式会社 |
| | 國 籍 | (1) 日本 |
| | 住、居所 (事務所) | (1) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號 |
| | 代 表 人 姓 名 | (1) 金川千尋 |

經濟部智財

裝
訂
線

五、發明說明 (47

【表 2】

| 聚合物 (重量份) | 酸產生劑 (重量份) | 鹼性化合物 (重量份) | 溶劑 (重量份) | 溶解阻礙劑 (重量份) | Eth 感度 (mJ/cm ²) |
|------------------|---------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------------|
| 合成例 2-1 (100) | PAG1 (1) | 三丁基胺 (0.1) | PGMEA (900) | - | 50 |
| 合成例 2-2 (100) | PAG1 (1) | 三丁基胺 (0.1) | PGMEA (900) | - | 56 |
| 合成例 2-3 (100) | PAG1 (1) | 三丁基胺 (0.1) | PGMEA (900) | - | 48 |
| 合成例 2-4 (100) | PAG1 (1) | 三丁基胺 (0.1) | PGMEA (900) | - | 45 |
| 合成例 1 (100) | PAG1 (1) | 三丁基胺 (0.1) | PGMEA (900) | DRI (10) | 45 |
| 合成例 1 (100) | PAG2 (1) | 三丁基胺 (0.1) | PGMEA (900) | - | 38 |
| 合成例 1 (100) | PAG1 (1) | 三乙醇胺 (0.1) | PGMEA (900) | - | 53 |
| 合成例 1 (100) | PAG1 (1) | TMMEA (0.2) | PGMEA (900) | - | 55 |

由表 1、2 之結果得知，即使在 $F_2(157\text{nm})$ 波長下亦可確保充分之透明性，於 KrF 曝光中，隨曝光量之增加而膜厚會減少，而可充分顯示出正型光阻之特徵。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

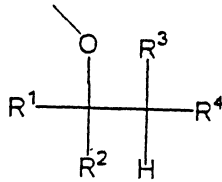
裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

高分子化合物、光阻材料及形成圖形的方法

一種含有下記式 (1) 所示基團之高分子化合物：



(1)

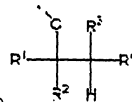
(式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 為氫原子、氟原子、碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或氟化烷基；且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 中至少 1 個含有氟原子)。

本發明之光阻材料，可感應高能量線，除對 200 nm 以下，特別是 170 nm 以下波長具有優良之感度、解像性、等離子蝕刻耐性等外，亦得知其可抑制顯影之進行。因此本發明之光阻材料，因具有此些特性，故特別是對 F_2 等離子雷射之曝光波長吸收較少的光阻材料而言，可容易地形成微細且對基板為垂直之圖形，所以極適合作為製造超 L S I 所使用之微細圖形的材料。

英文發明摘要 (發明之名稱：Polymeric compound, resist material and pattern-forming method)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist material comprising a polymeric compound bearing a group represented by general formula (1) (wherein R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are each hydrogen atom, fluorine atom, a 1-20C linear, branched or cyclic alkyl group or a fluoroalkyl group; and at least one of R^1 , R^2 , R^3 and R^4 contains a fluorine atom).

SOLUTION: The resist material is sensitive to high energy beams, excellent is sensitivity, resolution and plasma etching resistance at a wavelength of 200 nm or less, particularly 170 nm or less, and furthermore capable of suppressing progress of crosslinking. These features allow the resist material to have low absorption at an exposure wavelength of the F_2 excimer laser in particular and to easily form a pattern fine and perpendicular to the substrate. The resist material is therefore suitable as a fine pattern-forming material for manufacturing a very large-scale integrated circuit.



(1)