

公 告 本

申請日期	90 年 3 月 6 日
案 號	90105205
類 別	Gr3F7/c39, CoSK5/00, CoSL05/18

A4
C4

538312

(以上各欄由 本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	增強化學性正型光阻材料
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 大澤洋一 (2) 渡邊淳 (3) 武田隆信
	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 (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

裝

訂

線

申請日期	90 年 3 月 6 日
案 號	90105205
類 別	

A4
C4

(以上各欄由 本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(4) 關明寬
	國 籍	(4) 日本 (4) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 一一
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

(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 3 月 7 日 2000-061350

☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

【發明之技術領域】

本發明係有關一種可感應紫外線、電子線、X線、等離子雷射、 γ 線、同步加速放射線等放射線以製作集積回路之增強化學性正型光阻材料。

【先前技術】

隨著LSI之高集積化及高速度化，於尋求圖型線路之微細化之境界中，號稱下一世紀微細加工技術的遠紫外線蝕刻印刷術為極有希望之方法之一。遠紫外線蝕刻印刷術可加工至 $0.3 \sim 0.4 \mu m$ ，又，近年來，作為遠紫外線光源之高亮度KrF等離子雷射，或波長更短之ArF等離子雷射等技術接受到極大之注目，故極需尋求一種可進行更微細加工之光阻材料。

基於此一觀點，近年來所開發之以酸作為觸媒所得之增強化學性正型光阻材料（特公平2-276660號，特開平63-27829號公報等），因具有較高之感度、解像度、乾蝕刻耐性等優良特徵，故成為遠紫外線蝕刻印刷術最有希望之光阻材料。

增強化學性光阻材料，特別是增強化學性正型光阻材料，係將膠黏劑之具有酸不穩定基的樹脂與可因放射線照射產生酸之化合物（以下，簡稱酸產生劑）溶解於溶劑中以製作光阻溶液後，於各種基板（包含凹凸基板）上使用各種配方進行塗佈，必要時可以加熱、去除溶媒等方式形成光阻膜，隨後以放射線照射，例如以遠紫外線作為光源

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

方式通過特定光罩圖型對光阻膜進行曝光。甚至必要時可使用酸促進觸媒反應，以進行曝光後之燒培（PEB：post exposure bake），再於鹼水溶液中進行顯像，以去除曝光部光阻之方式製得正型之圖型外觀。隨後，將經乾或濕蝕刻所得之光阻之圖型外觀轉印於基板上。此時，因裝置製造時於凹凸基板或曝光機上皆會有些許之誤差產生，故目前急需尋求一種即使焦點有所偏移時亦可正確形成圖型之光阻，即焦點深度極廣之光阻材料。

增強化學性正型光阻材料中酸不穩定基經取代後之樹脂，已知例如使用 t-丁酯基或 t-丁氧羰基所保護之樹脂（前述特公平 2-27660 號公報）、1-乙氧乙基所保護之樹脂（特開平 5-249682 號公報、同 6-308437 號公報）、t-丁氧羰基與 1-烷氧乙基所保護之樹脂（特開平 8-123032 號公報）所得之光阻材料。但此些增強化學性光阻材料其各自皆含有固有之問題，故伴隨實用化程度常被指責尚具有許多問題。例如對環境之安定性或焦點寬限度、異物、保存安定性等。

環境安定性可大分為 2 種，一種為光阻膜上空氣中的鹼基或，光阻膜下基板上之鹼基因曝光所發生之酸鈍化的問題，此點為使用可產生酸強度較高之酸產生劑時所常見之現象。對於此一問題，係以對所使用樹脂之酸不穩定基更容易切離，或使用可產生酸強度較低（較弱）之酸產生劑為解決之方向。又，另一個為環境安定性之問題，其係為曝光與曝光後之燒培（PEB：post exposure bake）延遲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(3)

拉長 (PED : post exposure delay) 時，於光阻膜中產生之酸會擴散，使得酸不穩定基於不易切離造成酸鈍化、或酸不穩定基容易切離下而促進酸分解反應，而使圖型外觀產生變動。例如具有以縮醛為中心之酸不穩定基的增強化學性正型光阻材料時，為曝光部分之線寬會有變窄之情形。

前述 t-丁氧羰基對於光阻膜之表面或基板上（即光阻與基板之界面）而言，會造成上述環境安定性惡化，而造成所得圖型之上部擴張（T-冠狀）或，完全未能解像，或圖型之捲曲或圖型形成錐狀之情形或，得到更微細之圖型而造成解像力不足等問題。

又，使用 1-烷氧烷基時，因解像力較為優良，故會造成於 PED 中圖型外觀產生變動使線寬變細（薄化），或因凹凸基板上焦點有所偏移時光罩上之圖型未能正確地轉印於光阻膜等問題。

更詳細地說，正確對焦時可得到矩形狀之圖型，焦點有所偏移時則因圖型上部大幅減少而未能保持其矩形性。故焦點深度（depth of focus）對於是否可製得更微細之圖型時係屬於極大之問題，焦點深度過於狹窄時則於凹凸基板上並不能得到正確之圖型，而無法以正確之蝕刻轉印方式製造各種介面。

又，經本發明者們檢討結果，得知於烷氧乙基上導入環己基氧乙基等環烷基時，可改善焦點深度等問題，但為提昇親油性時會使圖型與基板界面之密著性變差，使圖型產生剝離，或光阻膜經顯像後產生異物等問題。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

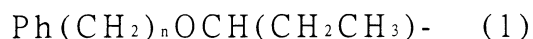
線

五、發明說明(4)

使用具有 t-丁氧羰基與 1-烷氧烷基等 2 種酸不穩定基之樹脂作為光阻材料使用時，亦不能使上記問題點、特別是解像度、焦點寬限度等得到滿足。

本發明鑒於上記情事，即提供一種具有高解像度、圖型外觀良好、優良焦點寬限度，且可消除密著性、剝離、異物等問題之增強化學性正型光阻材料為發明之目的。

本發明者們，經過深入研究結果，得知使用含有下記式(1)所示取代基，且可因酸之作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂及光酸產生劑之增強化學性正型光阻材料時，可製得一具有適合微細加工之高解像性、圖型外觀、焦點寬限度，且於光阻圖型上不會產生密著性、剝離、異物等問題，特別是於遠紫外線蝕刻印刷中可發揮出極大之威力。



(式中，Ph 為苯基，n 為 1 或 2)

特別是，若將聚羥基苯乙烯衍生物、羥基苯乙烯與(甲基)丙烯酸之共聚合物的苯酚性羥基及/或羧基中氫原子之一部份或全部受上記式(1)所示取代基所保護之樹脂，作為可因酸之作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂使用時，可使上記效果更為優異，特別是於紫外線蝕刻印刷中可發揮出極大之威力，故而完成本發明。

即，本發明係提供下記之增強化學性正型光阻材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

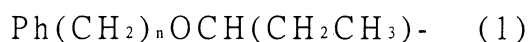
五、發明說明(5)

申請項 1：

一種增強化學性正型光阻材料，其係含有

(A) 光酸產生劑，

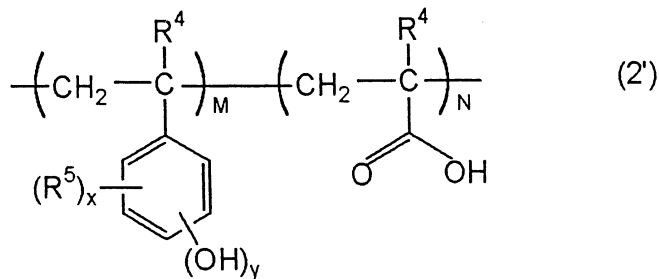
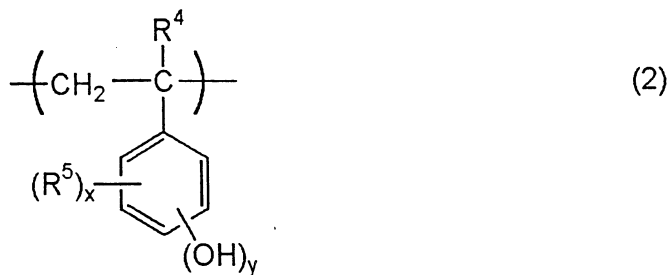
(B) 具有下記式 (1) 所示取代基，且可因酸之作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂；



(式中，Ph 為苯基，n 為 1 或 2)。

申請項 2：

如申請項 1 之增強化學性正型光阻材料，其中，(B) 成分之樹脂係為具有下記單位 (2) 或 (2') 之鹼可溶性樹脂的苯酚性羥基及 / 或羧基之氫原子的一部份或全部受上記式 (1) 所示取代基所保護之樹脂；



(式中，R⁴ 為氫原子或甲基，R⁵ 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

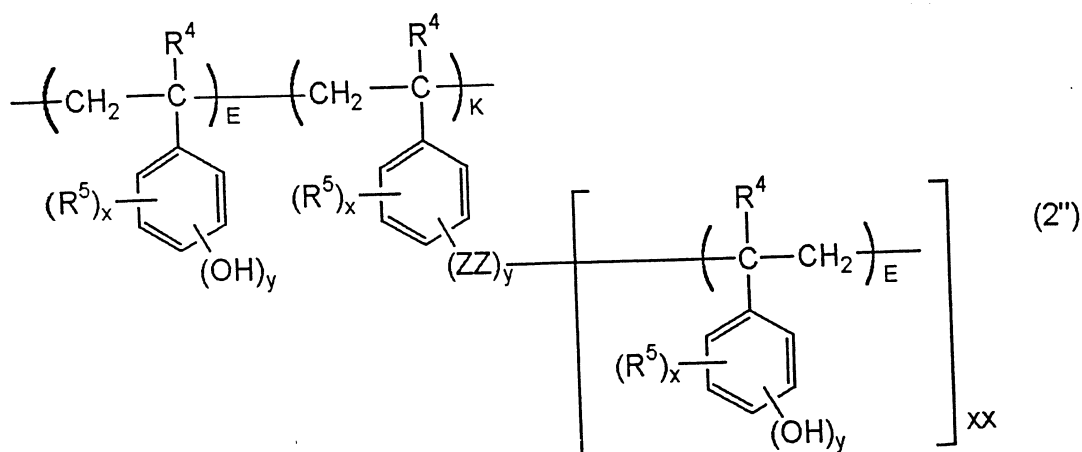
線

五、發明說明(6)

支鏈狀或環狀烷基， x 為 0 或正整數， y 為正整數，且為滿足 $x+y \leq 5$ 之數， M 、 N 為正整數，且為滿足 $0 < N/(M+N) \leq 0.5$ 之數)。

申請項 3：

如申請項 1 之增強化學性正型光阻材料，其中，(B) 成分之樹脂係為具有下記單位(2'')之支鏈型鹼可溶性樹脂的苯酚性羥基之氫原子的一部份或全部受上記式(1)所示取代基所保護之樹脂；



(式中，ZZ 為由 CH_2 、 $\text{CH}(\text{OH})$ 、 $\text{CR}^5(\text{OH})$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}(\text{OR}^5)(\text{OH})$ 群中所選出之 2 價有機基，或 $-\text{C}(\text{OH})=$ 所示之 3 價有機基， E 可為各自相同或不同之正整數， K 為正整數，且為 $K/(K+E)=0.001$ 至 0.1 之數， XX 為 1 或 2， R^4 、 R^5 、 x 、 y 具有與上記內容相同之意義)。

申請項 4：

如申請項 1 之增強化學性正型光阻材料，其中，(B)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

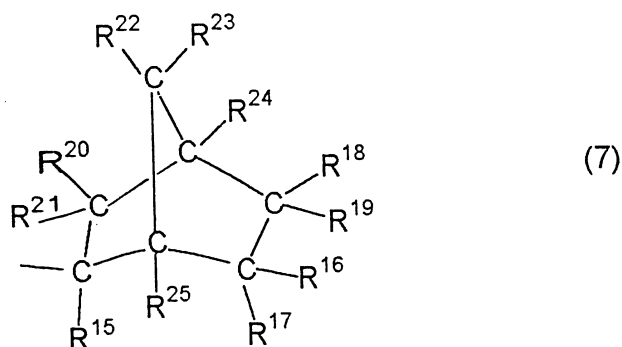
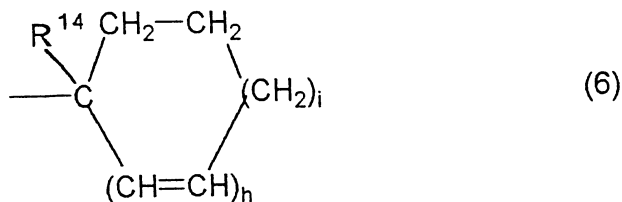
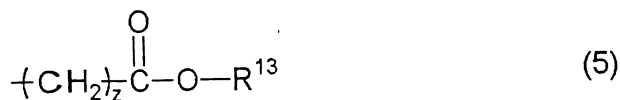
線

五、發明說明(7)

成分之樹脂為可再含有酸不穩定基之樹脂。

申請項 5：

如申請項 1 至 3 項中任一項之增強化學性正型光阻材料，其中，(B) 成分之樹脂為可再含有選自下記式(4)至(7)所示之基，碳數 4 至 20 之三級烷基、各烷基各自為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之羰烷基等酸不穩定基的樹脂；



(式中， R^{10} 、 R^{11} 為氫原子或碳數 1 至 18 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基， R^{12} 為碳數 1 至 18 之可含有氧原子等雜原子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

之 1 價烴基， R^{10} 與 R^{11} 、 R^{10} 與 R^{12} 、 R^{11} 與 R^{12} 可形成環，形成環時， R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 各自為碳數 1 至 18 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基；

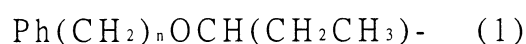
R^{13} 為碳數 4 至 20 之三級烷基、各烷基為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之羧烷基或上記式 (4) 所示之基， z 為 0 至 6 之整數；

R^{14} 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或為碳數 6 至 20 之可被取代之芳基， h 為 0 或 1， i 為 0、1、2、3 中任一者，且為滿足 $2h+i=2$ 或 3 之數；

R^{15} 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或碳數 6 至 20 之可被取代之芳基， R^{16} 至 R^{25} 各自獨立為氫原子或碳數 1 至 15 之可含有雜原子之 1 價烴基， R^{16} 至 R^{25} 可相互形成環，此時，其為碳數 1 至 15 之可含有雜原子的 2 價烴基；又， R^{16} 至 R^{25} 中，相鄰接之碳之原子間可直接鍵結，或形成雙鍵）。

以下，將對本發明作更詳細之說明。

本發明之增強化學性正型光阻材料，其係含有光酸產生劑與，具有下記式 (1) 所示取代基，且可因酸之作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂；



(式中，Ph 為苯基， n 為 1 或 2)

以下將對具有上記式 (1) 所示取代基，且可因酸之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂作詳細說明。

此樹脂並未有特別限定，其可為鹼可溶性樹脂的苯酚性羥基的氫原子及/或羧基中烴基之氫原子的一部份或全部受上記式(1)所示取代基所取代者。

上記苯酚性羥基及/或具有羧基之鹼可溶性樹脂，例如 p-羥基苯乙烯、m-羥基苯乙烯、 α -甲基-p-羥基苯乙烯、4-羥基-2-甲基苯乙烯、4-羥基-3-甲基苯乙烯、甲基丙烯酸、丙烯酸之均或共聚物或，於此些聚合物末端導入羧酸衍生物、二苯基乙烯等所得之聚合物、或上記羥基苯乙烯衍生物單體與氯甲基苯乙烯等具有支鏈之單體組合所得之支鏈狀共聚物。

又，為避免對鹼顯像液之溶解性極度降低，除上記單位以外，可為導入苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、羥基苯乙烯之氫添加物、馬來酸酐、馬來醯亞胺等不具鹼溶解性部位之單位的共聚物。其中，丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯之取代基，只要其為不因酸產生分解之物質皆可使用。具體而言，例如碳數1至8之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，芳基等芳香族，但並不僅限定於此。

鹼可溶性樹脂之例如，聚 p-羥基苯乙烯、聚 m-羥基苯乙烯、聚 4-甲基-3-甲基苯乙烯、聚 α -甲基 p-羥基甲基苯乙烯、部分氫化聚 p-羥基苯乙烯共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯- α -甲基 p-羥基苯乙烯) 共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯- α -甲基苯乙烯) 共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯-苯乙烯) 共聚物、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽¹⁰⁾

聚 (p-羥基苯乙烯-m-羥基苯乙烯) 共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯-苯乙烯) 共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯-丙烯酸) 共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯-甲基丙烯酸) 共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯-甲基丙烯酸酯) 共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯-丙烯酸-甲基甲基丙烯酸酯) 共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯-甲基丙烯酸酯) 共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯-甲基丙烯酸-甲基甲基丙烯酸酯) 共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯-甲基丙烯酸-甲基甲基丙烯酸酯) 共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯-甲基丙烯酸-馬來醯亞胺) 共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯-丙烯酸-馬來醯亞胺) 共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯-丙烯酸-馬來醯亞胺) 共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯-甲基丙烯酸-馬來醯亞胺) 共聚物等、上記苯酚性衍生物之枝狀聚合物 (dendrimer) 或網枝狀聚合物 (hyperbranched Polyimide) 等，且並不限定此些組合之內容。

其中較佳為聚 p-羥基苯乙烯、部分氫化之聚 p-羥基苯乙烯共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯-苯乙烯) 共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯-丙烯酸) 共聚物、聚 (p-羥基苯乙烯-甲基丙烯酸) 共聚物、聚 p-羥基苯乙烯之枝狀聚合物或網枝狀聚合物等。

特別是以具有下記單位 (2) 或 (2')、(2'') 之鹼可溶性樹脂為佳。

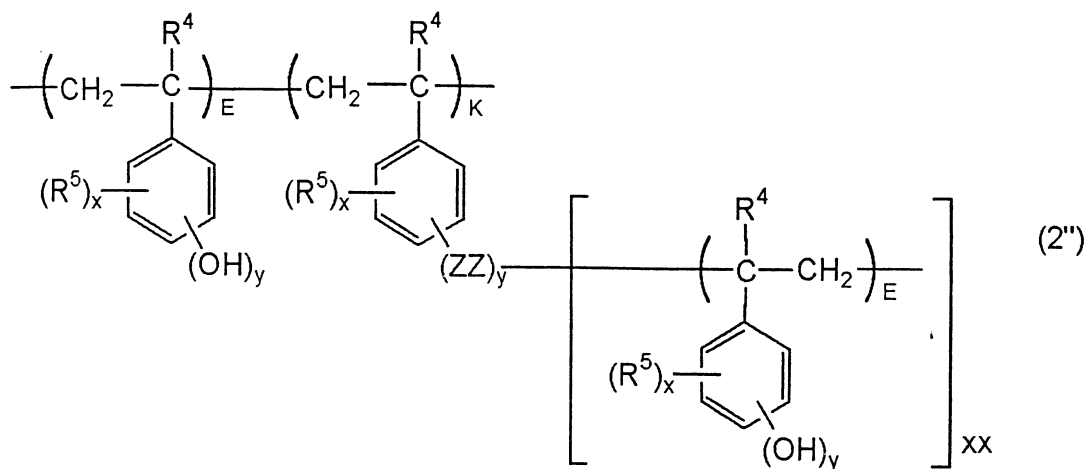
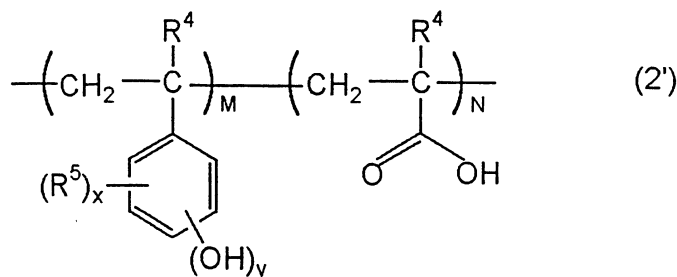
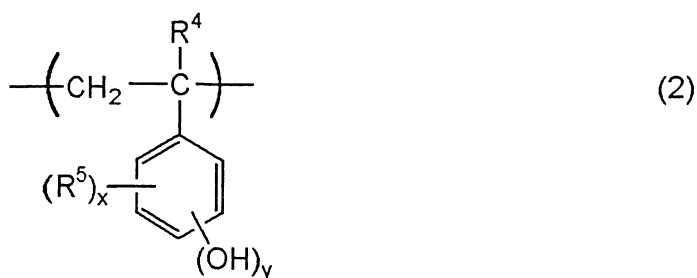
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)



(式中， R^4 為氫原子或甲基， R^5 為碳數1至8之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基， x 為0或正整數， y 為正整數，且為滿足 $x+y \leq 5$ 之數， M 、 N 為正整數，且為滿足 $0 < N/(M+N) \leq 0.5$ 之數； ZZ 為由 CH_2 、 $\text{CH}(\text{OH})$ 、 $\text{CR}^5(\text{OH})$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}(\text{OR}^5)(\text{OH})$ 群中所選出之2價有機基，或 $-\text{C}(\text{OH})=$ 所示之3價有機基， E 可為各自相同或不同之正整數， K 為正整數，且為 $K/(K+E)=0.001$ 至 0.1 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(12)

XX 爲 1 或 2。

上述鹼可溶性樹脂之分子量，以重量平均分子量 3,000 至 100,000 爲佳。低於 3,000 時會降低聚合物之能力，故耐熱性降低、且成膜性並不充分之情形較多，超過 100,000 時因分子量過大，故對於顯像液之溶解性、對光阻溶液之溶解性等皆會產生許多問題。又，分散度以 3.5 以下，較佳爲 1.5 以下爲佳。分散度大於 3.5 以上時解像性較容易劣化。製造方法並未有特別限定，可對聚-p-羥基苯乙烯等經由活性陰離子聚合而合成分散性較低（狹分散性）之聚合物。

上記（2'）之苯酚性衍生物之枝狀聚合物或網枝狀聚合物之合成，係將 4-tert-丁氧基苯乙烯等可聚合成單體進行活性陰離子聚合合成步驟時，與氯甲基苯乙烯等支鏈單體適當反應而製得者。

更詳細而言，由將 4-tert-丁氧基苯乙烯等可聚合成單體進行活性陰離子聚合合成步驟開始，經將特定量聚合後，與氯甲基苯乙烯等形成支鏈之單體反應。隨後，再度添加 4-tert-丁氧基苯乙烯等可聚合成單體及/或氯甲基苯乙烯等支鏈單體後，使其聚合。經數度重複操作後可合成枝狀聚合物或網枝狀聚合物等，必要時可將進行活性聚合時所使用之保護基以去保護之方式製得苯酚性衍生物之枝狀聚合物或網枝狀聚合物。

上記具有支鏈之單體的例示係如下式內容所示。

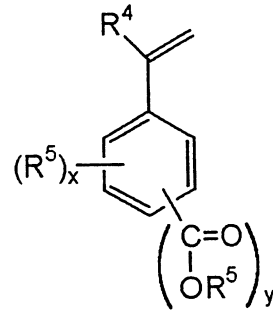
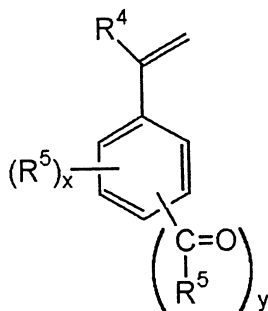
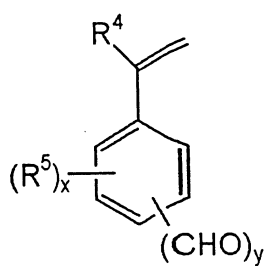
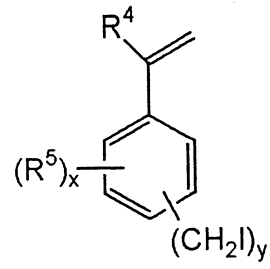
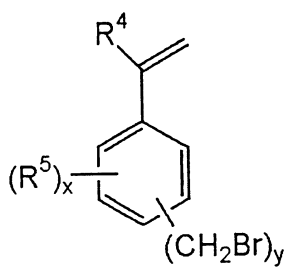
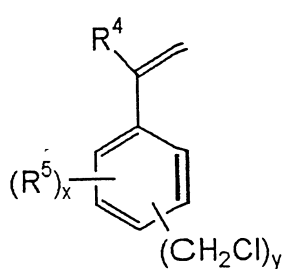
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

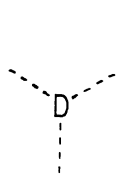
線

五、發明說明(13)

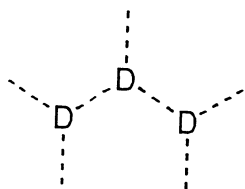


(R^4 、 R^5 、 x 、 y 具有與上記內容相同之意義。)

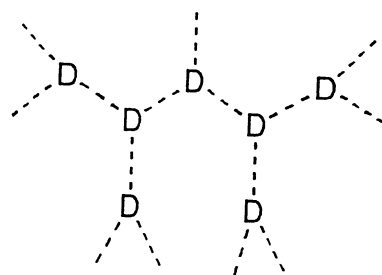
枝狀聚合物、網枝狀聚合物等之具體例示係如具有下記概略式(8)至(12)所示重複單位之聚合物者。



(8)

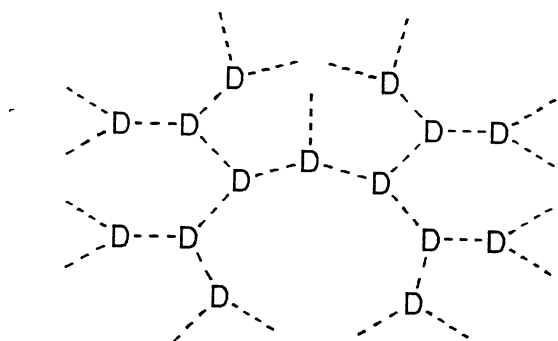


(9)

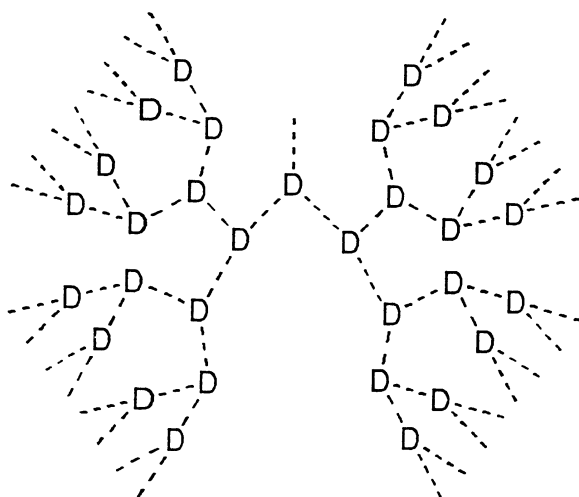


(10)

五、發明說明(14)



(11)



(12)

(式中，點線為苯酚性衍生物之單體的聚合物鏈，D為形成上記分支聚合物之單位；又D-D間之點線之點數與聚合物鏈之單位數無關。)

上記苯酚衍生物之枝狀聚合物或網枝狀聚合物之製造方法，係於活性聚合中，將可聚合成分與具有停止成分之化合物反應，再使其進行聚合之方式合成。此操作可以任意地重複進行，以製得苯酚衍生物之枝狀聚合物或網枝狀

(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)

聚合物。只要為活性聚合之方法時，則可使用任一種方法。其中，又以較易控制聚合之活性陰離子聚合之聚合方法為更佳。

進行活性陰離子聚合時，反應溶媒以使用甲苯、苯、四氫呋喃、二噁烷、二乙醚等溶媒為佳。特別是以使用四氫呋喃、二噁烷、二乙醚等極性溶劑為更佳。此些溶劑可單獨使用或將2種以上混合使用皆可。

起始劑例如使用 sec-丁基鋰、n-丁基鋰、萘基鈉、枯基鉀為佳，其使用量係依設計分子量比例添加。

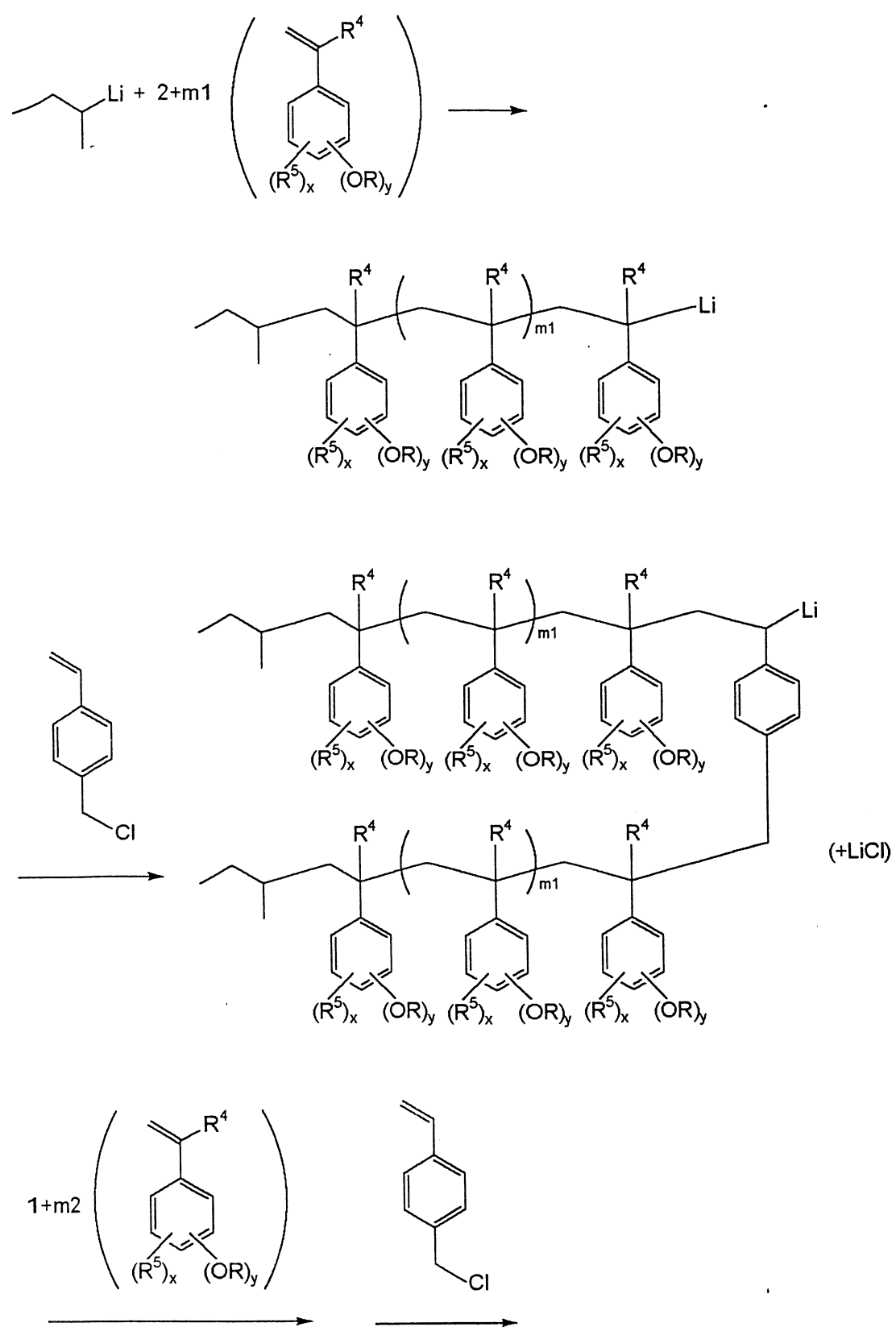
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

The chemical structure shows a lithium salt of a poly(arylene ether)s. The polymer backbone consists of two repeating units: a 1,4-bis(4-((R⁵)_x(OR)_yphenyl)-2-methyl-2-butyl)benzene unit (m₁) and a 1,4-bis(4-((R⁵)_x(OR)_yphenyl)-2-methyl-2-butyl)benzene unit (m₂). The polymer is terminated with a lithium phenyl group, Li-C₆H₅, and is associated with a lithium chloride counterion, (+LiCl).

經所得之活性聚合物去活性（停止），隨後再對欲進行活性陰離子聚合所導入之取代基 R 去保護後而製得鹼可溶性樹脂。

使用本發明之增強化學性正型光阻材料之可因酸作用使對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂（B），因為具有上記式（1）所示取代基之樹脂，故此樹脂中之取代基（1）的比例，以對原料之鹼可溶性樹脂之苯酚項羥基及/或羧基而言，以1至40莫耳%為佳。更佳為5至30莫耳%，最

五、發明說明(18)

佳為 10 至 25 莫耳%。上記式(1)之取代率若超過 40% 時，光阻極容易產生溶解性、異物等問題，低於 1 莫耳% 時，則不易顯現出本發明之效果。

更具體而言，特別是具有上記式(2)或(2'')等重複單位，且苯酚性羥基之氫原子受上記式(1)之取代基以苯酚性羥基之氫原子全體平均之 1 莫耳% 以上，40 莫耳% 以下比例取代之重量平均分子量為 3,000 至 100,000 之高分子化合物為佳。

或，於具有上記式(2')所示重複單位之高分子化合物(含有 p-羥基苯乙烯及/或 α -甲基-p-羥基苯乙烯與，丙烯酸及/或甲基丙烯酸之共聚物)中，丙烯酸及/或甲基丙烯酸之羧基中氫原子受上記式(1)之取代基或其他酸不穩定基所取代，且含有以此高分子化合物中丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯等基礎單位之平均 1 莫耳% 以上，40 莫耳以下% 比例之高分子化合物為佳，又，p-羥基苯乙烯及/或 α -甲基-p-羥基苯乙烯之苯酚性羥基的氫原子之一部份受上記式(1)所示取代基所取代者亦可。此時，以高分子化合物中之丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯之基礎單位與，式(1)所取代之 p-羥基苯乙烯及/或 α -甲基-p-羥基苯乙烯之基礎單位之總量為平均 1 莫耳% 以上，40 莫耳以下% 比例之高分子化合物為佳。

此些高分子化合物，例如具有下記式(2a)或(2a')、(2a'')所示重複單位之重量平均分子量 3,000 至 100,000 之高分子化合物等。

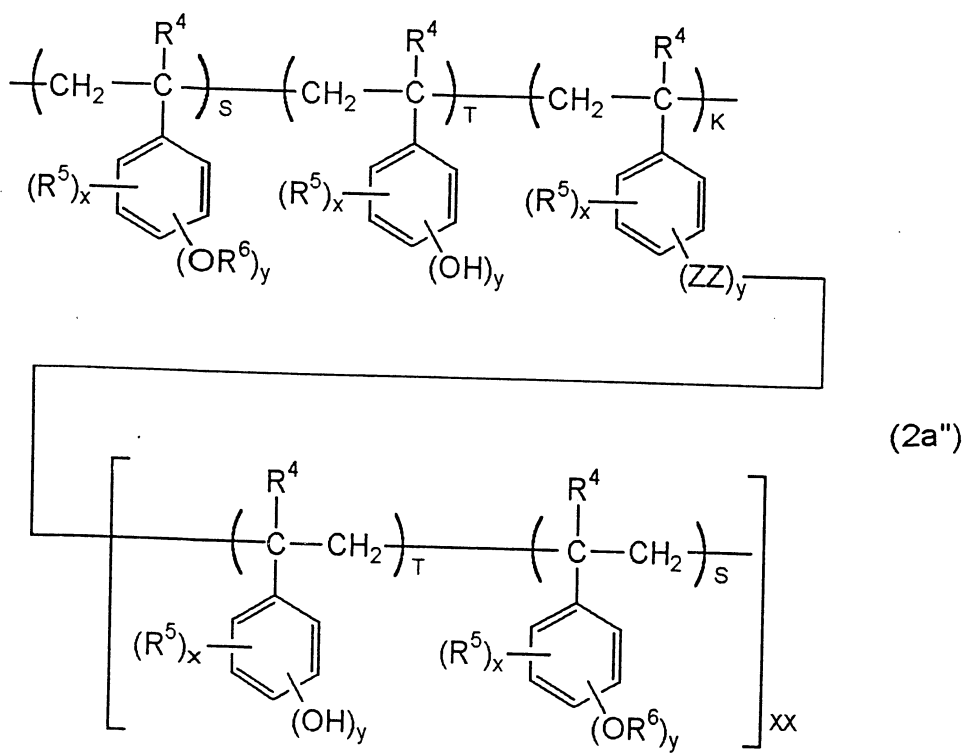
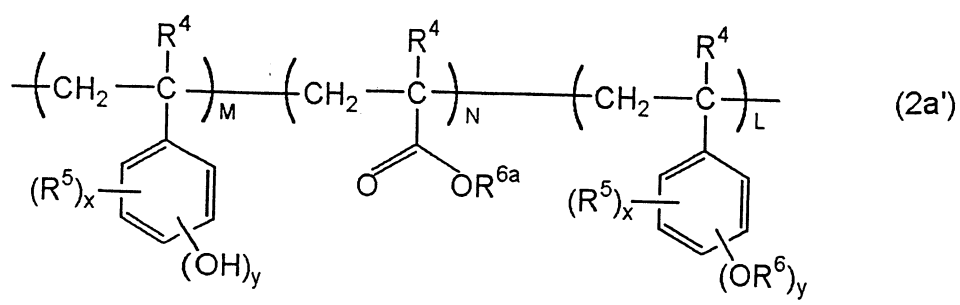
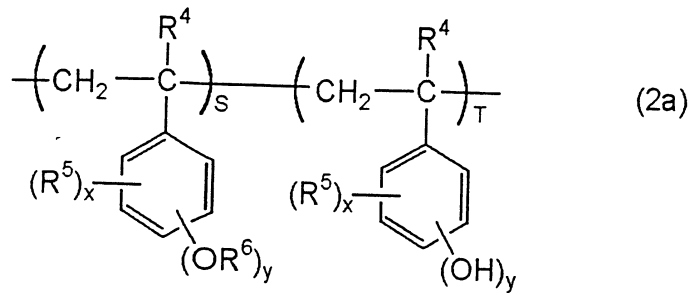
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)



(式中， R⁴ 為氫原子或甲基， R⁵ 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基， R⁶ 為式 (1) 所示取代基， R^{6a} 為氫原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(20)

子或式(1)所示取代基，其中之一部份、較佳為全部為式(1)所示取代基及/或酸不穩定基， x 為0或正整數， y 為正整數，且為滿足 $x+y \leq 5$ 之數， S 、 T 為正整數，且 $0.01 < S/(S+T) \leq 0.4$ ， y 為2以上時， R^6 可相互為相同或不同， M 、 N 為正整數， L 為0或正整數，且為滿足 $0 < N/(M+N) \leq 0.4$ ，及 $0.01 \leq (N+L)/(M+N+L) \leq 0.4$ 之數， ZZ 為由 CH_2 、 $CH(OH)$ 、 $CR^5(OH)$ 、 $C=O$ 、 $C(OR^5)(OH)$ 群中所選出之2價有機基，或 $-C(OH)=$ 所示之3價有機基， K 為正整數，且為滿足 $K/(K+S+T) \leq 0.1$ 之數， XX 為1或2，酸不穩定基之內容將於下述內容中說明)。

又， R^5 為碳數1至8之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基例如甲基、乙基、丙基、異丙基、 n -丁基、異丁基、 $tert$ -丁基、環己基、環戊基等。

於上記枝狀聚合物、網枝狀聚合物中導入上記式(1)所示取代基所得可因酸作用使對鹼顯性液之溶解性產生變化的樹脂，較以往使用線狀聚合物所得樹脂而言，具有增加聚合物支鏈、自由體積等效果，故可使增強化學性正型光阻材料之性能提高。

本發明之效果，係將上記式(1)所示取代基對鹼可溶性樹脂取代而得者，光阻之性能亦受取代前鹼可溶性樹脂特性所影響，故在特性之配合上亦須對鹼可溶性樹脂作適當之選擇。

例如，於使用枝狀聚合物、網枝狀聚合物時，聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(21)

之分子尺寸較線狀聚合物為小，故可提高解像力。增加聚合物分子量時可提升其耐熱性，且可抑制黏度之上升，而增加製程之安定性。又，為枝狀聚合物時，因末端數增加，故可提升與基板之密著性。

復於此些聚合物間之絡合效果時，聚合物可單獨或形成聚合物之集合體（群），更大（更強）之群可以其大小（強度）對解像度、線蝕刻之粗糙度產生影響。直鏈狀聚合物依其主鏈長度而比例地增加其絡合度，而形成更大（更強）之群。相對於此，枝狀聚合物、網枝狀聚合物並非以其全部長度，而係僅以其分支之鏈長度進行絡合，其結果將使聚合物間不易產生絡合現象，而具有提高解像性、亦可抑制高分子量體黏度之上升，且具有提昇密著度上升之優點。

於此些枝狀聚合物、網枝狀聚合物中導入上記式（1）所示取代基所得可因酸作用使對鹼顯性液之溶解性產生變化的樹脂，其重量平均分子量為5,000至100,000，且高分子化合物中之分枝數對構成聚合物之全部單體單位以0.001至0.1之數為佳。

具有上記式（1）所示取代基，且可因酸作用使對鹼顯性液之溶解性產生變化的樹脂之合成法，以使用上記鹼可溶性樹脂中苯酚性羥基及/或羧基與丙烯醚類，即苄基丙烯醚、苯乙基丙烯醚等於酸性條件下反應者為佳。又，上記鹼可溶性樹脂與苄基-1-氯丙基醚、苄基-1-溴丙烯醚、苯乙基-1-氯丙基醚、苯乙基-1-溴丙基醚等苄基或苯乙基-1-鹵

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

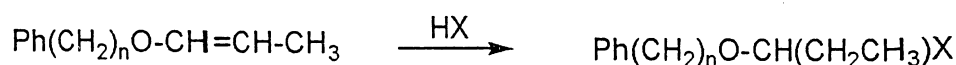
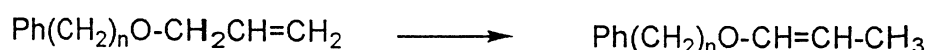
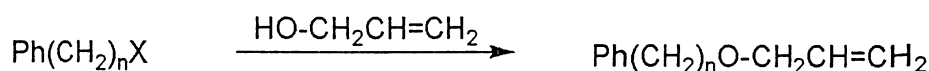
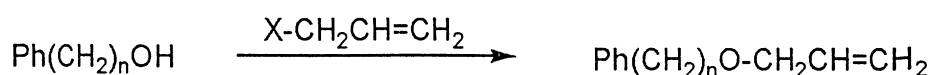
訂

線

五、發明說明(22)

化丙基醚於鹼性條件下進行反應以合成者佳。

丙烯醚類例如可參考"Protective Group in Organic Synthesis" Greene 著, John Wiley & Sons (1981) 而以一般常用方法合成。即, 苄基醇或 2-苯乙基醇於鹼性條件下與烯丙基氯化物或烯丙基溴化物反應, 而製得烯丙基醚。或將苄基氯化物、2-苯乙基氯貨物與烯丙基醇於鹼性條件下反應, 得烯丙基醚。其次將上記烯丙基醚經由轉位異構化而製得丙烯醚。隨後, 將此丙烯醚類附加氯化氫或溴化氫而製得苄基或苯乙基-鹵化丙基醚等。



(式中, Ph 為苯基, n 具有與上記內容相同之意義, X 為氯、溴或碘)

本發明之增強化學性正型光阻材料, 因包含光酸產生劑與可因酸作用使對鹼顯像液之溶解性產生變化之樹脂, 故具有上記式(1)所示取代基, 且可因酸作用使對鹼顯性液之溶解性產生變化的樹脂, 可在含有 1 種或 2 種以上對

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

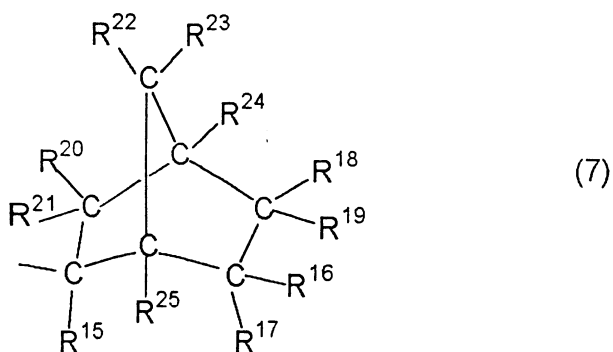
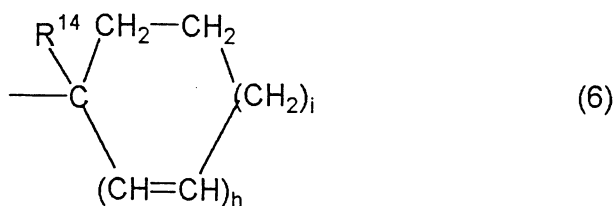
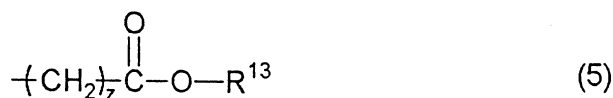
線

五、發明說明(23)

酸爲不穩定基之取代基(酸不穩定基)。此情形中，式(1)所示取代基與其他酸不穩定基之單位合計量對原料之鹼可溶性樹脂之苯酚性羥基及/或羧基之單位而言，以1至80莫耳爲佳。更佳爲5至50莫耳%，最佳爲10至40莫耳%。

又，式(1)所示取代基對鹼可溶性樹脂之苯酚性羥基及/或羧基之比例爲A莫耳%，其他酸不穩定基對同苯酚性羥基及/或羧基之比例爲B莫耳%時， $A/(A+B)$ 較佳爲0.1至1，更佳爲0.3至1，最佳爲0.5至1之範圍。

上記式(1)以外之酸不穩定基特別是以下記式(4)至(7)所示之基，碳數4至20，較佳爲4至15，各微基各自爲1至6之三烷基矽烷基、碳數4至20之羧烷基等爲佳。



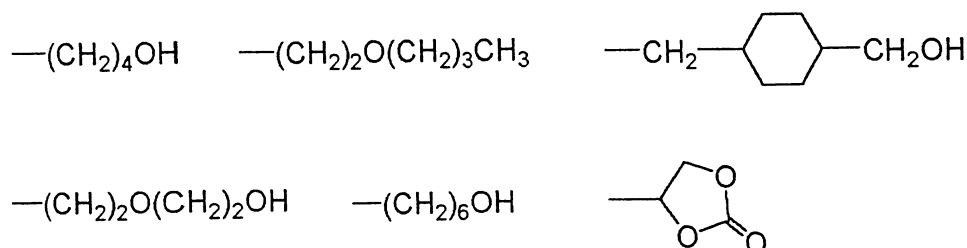
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(24)

R^{10} 、 R^{11} 為氫原子或碳數 1 至 18，較佳為 1 至 10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、*n*-辛基等； R^{12} 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^{10} 與 R^{11} 、 R^{10} 與 R^{12} 、 R^{11} 與 R^{12} 可形成環，形成環時， R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 各自為碳數 1 至 18，較佳為 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。

R^{13} 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 之羰烷基或上記式(4)所示之基；三級烷基之具體例如 *tert*-丁基、*tert*-戊基、1,1-二乙基丙基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基等。三烷基矽烷基之具體例如三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、二甲基-*tert*-丁矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(25)

烷基等。羧烷基之具體例如 3-羧基環己基、4-甲基-2-羧基噁烷-4-基、5-甲基-5-羧基噁烷-4-基等。 z 為 0 至 6 之整數。

R^{14} 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或為碳數 6 至 20 之可被取代之芳基。直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基之具體例示如，甲基、乙基、丙基、異丙基、 n -丁基、 sec -丁基、 $tert$ -丁基、 $tert$ -戊基、 n -戊基、 n -己基、環戊基、環己基、環戊甲基、環戊乙基、環己甲基、環己乙基等。可被取代之芳基例如苯基、甲苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基等。 h 為 0 或 1， i 為 0、1、2、3 中任一者，且為滿足 $2h+i=2$ 或 3 之數；

R^{15} 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或碳數 6 至 20 之可被取代之芳基，體而言係與 R^{14} 為相同之內容。 R^{16} 至 R^{25} 各自獨立為氫原子或碳數 1 至 15 之可含有雜原子之 1 價烴基，其例如甲基、乙基、丙基、異丙基、 n -丁基、 sec -丁基、 $tert$ -丁基、 $tert$ -戊基、 n -戊基、 n -己基、 n -辛基、 n -壬基、 n -癸基、環戊基、環己基、環戊甲基、環戊乙基、環戊丁基、環己甲基、環己乙基、環己丁基等直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基中氫原子之一部份受羥基、烷氧基、羧基、烷氧羧基、羧基、胺基、烷胺基、氰基、氫硫基、烷硫基、磺基等所取代者。 R^{16} 至 R^{25} 可相互形成環，（例如 R^{16} 與 R^{17} 、 R^{16} 與 R^{18} 、 R^{17} 與 R^{19} 、 R^{18} 與 R^{19} 、 R^{20} 與 R^{21} 、 R^{22} 與 R^{23} 等），此時，其為碳數 1 至 15 之可含有雜原子的 2 價烴基，或上記 1 價烴基所例示者去除 1 個氫原子所

（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)

得者；又， R^{16} 至 R^{25} 中，相鄰接之碳原子間可直接鍵結，或形成雙鍵，（例如 R^{16} 與 R^{18} 、 R^{18} 與 R^{24} 、 R^{22} 與 R^{24} 等）。

上記式（4）所示酸不穩定基中具有直鏈或支鏈狀者，具體而言例如下記所示之基。

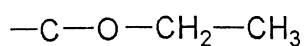
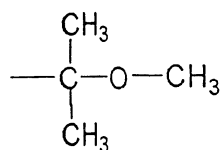
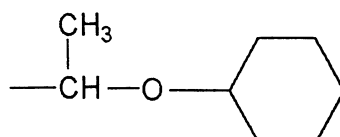
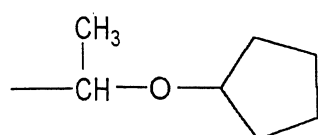
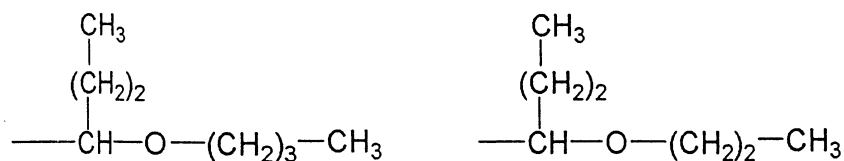
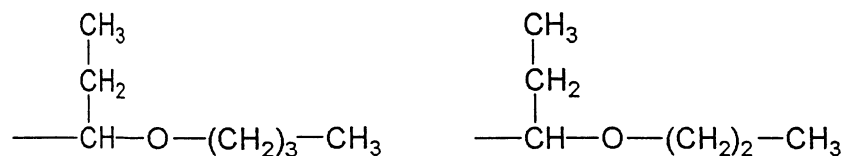
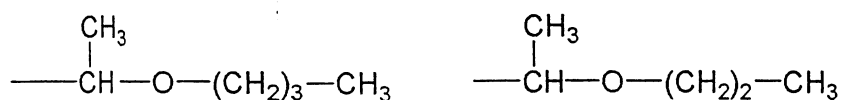
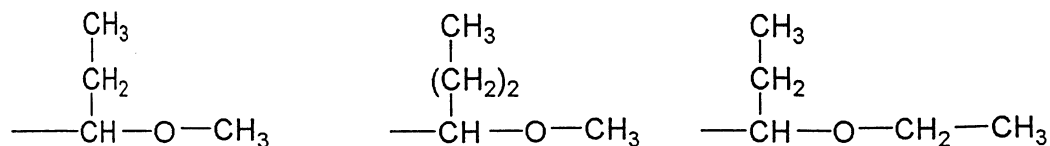
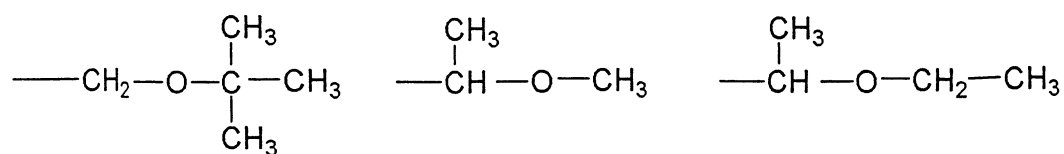
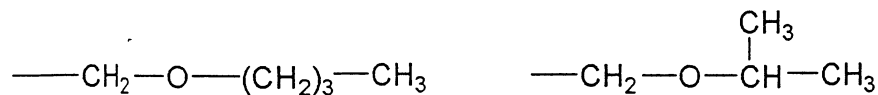
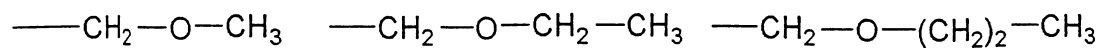
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (27)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

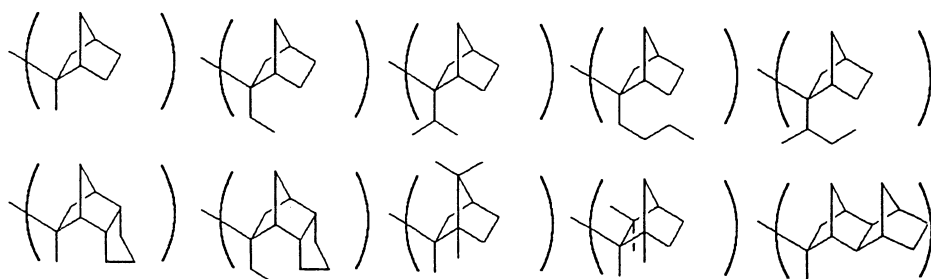
五、發明說明 (28)

上記式 (4) 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。

上記式 (5) 所示酸不穩定基，具體之例如 tert-丁氧羰基、tert-丁氧羰甲基、tert-戊氧羰基、tert-戊氧羰甲基、1,1-二乙基丙氧羰基、1,1-二乙基丙氧羰甲基、1-乙基環戊氧基羰基、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。

上記式 (6) 所示酸不穩定基，具體之例如 1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-n-丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-n-丁基環戊基、1-sec-丁基環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、3-甲基-1-環戊烯-3-基、3-乙基-1-環戊烯-3-基、3-甲基-1-環己烯-3-基、3-乙基-1-環己烯-3-基等。

上記式 (7) 所示酸不穩定基，具體之例如下記所示之基。



例如碳數 4 至 20，較佳為碳數 4 至 15 之三級烷基，tert-丁基、tert-戊基、3-乙基-3-戊基、二甲基苄基等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

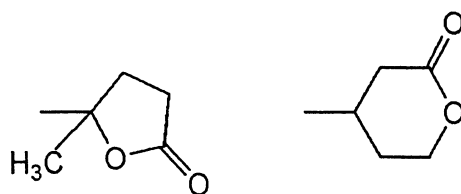
訂

線

五、發明說明 (29)

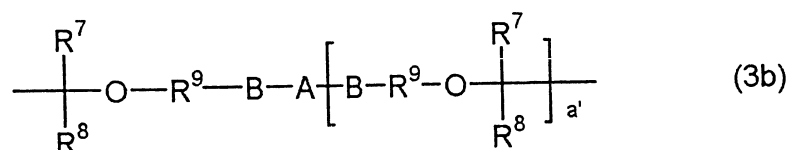
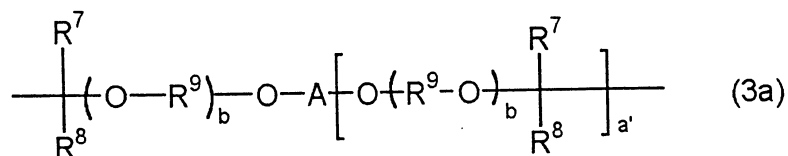
各烷基各自為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基例如，三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、tert-丁基二甲基矽烷基等。

碳數 4 至 20 之羰烷基例如 3-羰基環己基、下記所示之基等。



具有上記式 (1) 所示取代基，且可因酸作用而使對鹼顯像液之溶解性產生變化之樹脂，其可為苯酚性羥基中一部份以式 (2) 或 (2') 所示高分子化合物之苯酚性羥基之全體的平均 0 莫耳% 至 50 莫耳% 之比例，受下記式 (3a) 或 (3b) 所示具有 C-O-C 基之交聯基而於分子內及/或分子間形成交聯之樹脂。

上記具有 C-O-C 基之交聯基，例如下式 (3a) 或 (3b) 所示之基，較佳為式 (3a') 或 (3b') 所示之基等。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

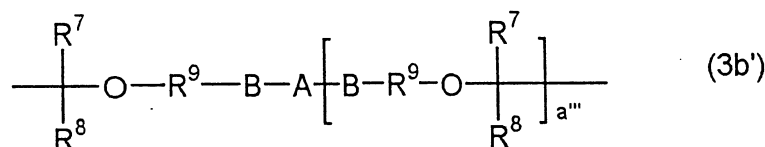
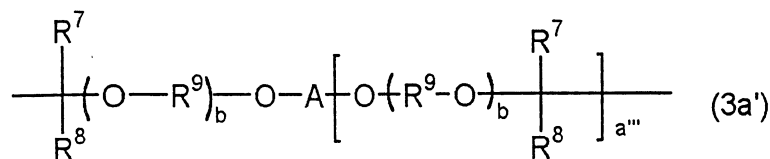
訂

線

五、發明說明 (30)

(式中， R^7 、 R^8 為氫原子或碳數1至8之直鏈、支鏈或環狀烷基，或 R^7 與 R^8 可形成環，形成環時， R^7 、 R^8 各自為碳數1至8之直鏈或支鏈之伸烷基；

R^9 為碳數1至10之直鏈、支鏈或環狀之伸烷基； b 為0或1至10之整數； A 為具有 a 價之碳數1至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、羰基或鹵原子所取代； B 為 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 或 $-\text{NHCONH}-$ ； a 為2~8、 a' 為1~7之整數)



(式中， R^7 、 R^8 為氫原子或碳數1至8之直鏈、支鏈或環狀烷基，或 R^7 與 R^8 可形成環，形成環時， R^7 、 R^8 為碳數1至8之直鏈或支鏈之伸烷基； R^9 為碳數1至10之直鏈、支鏈或環狀之伸烷基； b 為0或1至5之整數； A 為具有 a'' 價之碳數1至20之直鏈、支鏈或環狀伸烷基、烷三基、烷四基，碳數6至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、醯基或鹵原子所取代； B 為 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 或 $-\text{NHCONH}-$ ； a'' 為2~4、 a''' 為1~3之整數)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (31)

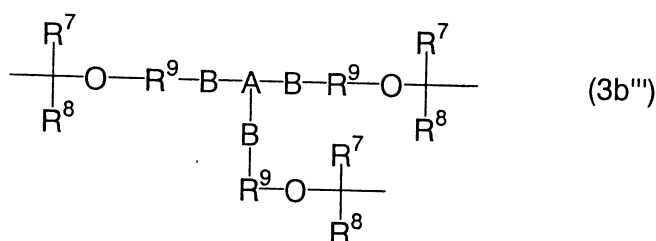
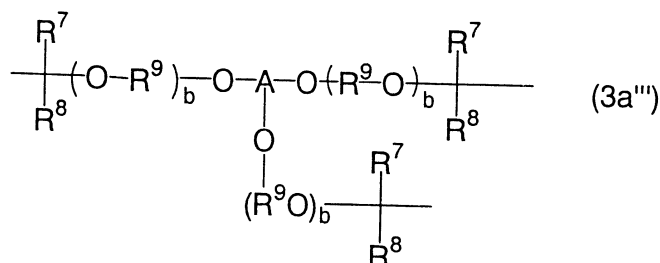
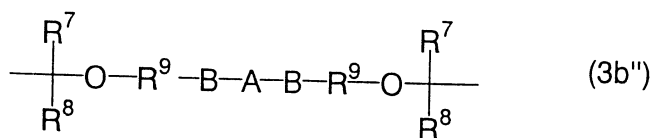
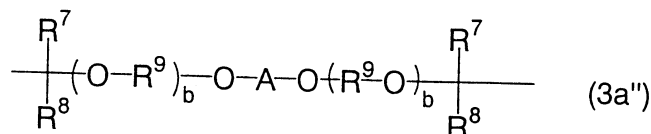
其中， R^7 、 R^8 為碳數 1 至 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基之內容，係與 R^5 所示之內容相同。

R^9 為碳數 1 至 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、環己亞基、環戊亞基等。

又，鹵素原子例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

又，A 之具體例將於以下敘述。此交聯基之 (3a)、(3b) 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 (3a)、(3b) 之 a' 之值得知，其並不限定於 2 價，亦可為 3 價至 8 價。例如 2 價之交聯基如下記之 (3a'')、(3b'')，3 價之交聯基如下記之 (3a''')、(3b''') 等所示之內容。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

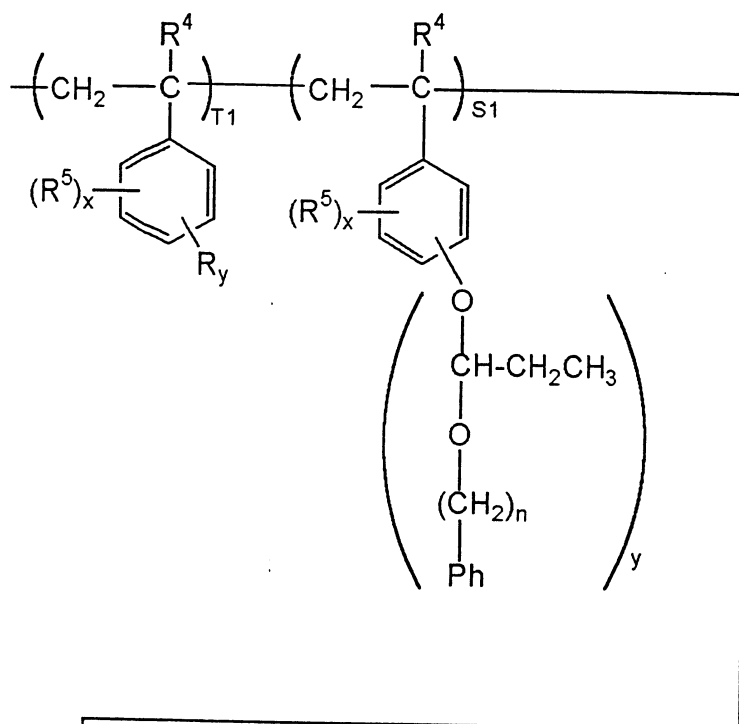
訂

線

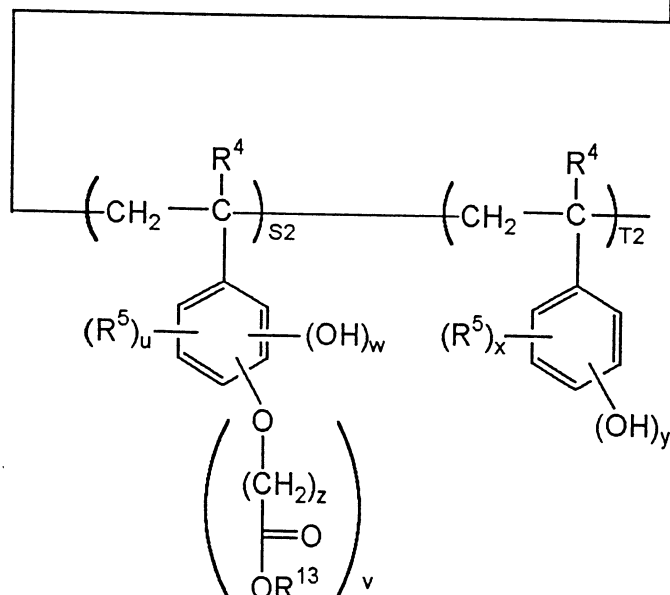
五、發明說明 (32)

R^7 、 R^8 、 R^9 、 A 、 B 與 b 具有與上記相同之意義。

具有上記式 (1) 所示取代基，且可因酸作用而使對鹼顯像液之溶解性產生變化之樹脂，其具體之例示以具有下記式 (2b)、(2b') 或 (2b'') 所示重複單位者為佳，或，去除此高分子化合物 R 所示之苯酚性羥基中之氫原子，並使其氧原子與具有上記 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化合物等。



(2b)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(33)

(式中，R為與氧原子鍵結之式(1)所示取代基以外之酸不穩定基、與氧原子鍵結之上記式(3a)或(3b)所示具有C-O-C基之交聯基；R⁴為氫原子或甲基；R⁵為碳數1至8之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基；R¹³為碳數4至20之三級烷基、碳數7至20之芳基取代烷基、碳數4至20之羧烷基或-CR¹⁰R¹¹OR¹²所示之基；R¹⁰、R¹¹為氫原子或碳數1至18之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基；R¹²為碳數1至18之可具有雜原子之1價烴基，R¹⁰與R¹¹，R¹⁰與R¹²，R¹¹與R¹²可形成環，形成環時R¹⁰、R¹¹、R¹²各自為碳數1至18之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基；z為0~6之整數，又，S1為正數，S2、T1、T2為0或正數，且滿足 $0 \leq T1 / (S1 + T1 + T2 + T2) \leq 0.8$ ， $0.01 \leq S1 / (S1 + T1 + T2 + S2) \leq 0.4$ ， $0 \leq T2 / (S1 + T1 + T2 + S2) \leq 0.09$ ， $0.01 \leq (S1 + S2) / (S1 + T1 + T2 + S2) \leq 0.8$ ，u、w為0或正整數，v為正整數，且為滿足 $u + v + w \leq 5$ 之數，n、x、y各自具有與上記內容相同之意義)

更佳為，S1、S2、T1、T2之值係滿足， $0 \leq T1 / (S1 + T1 + T2 + T2) \leq 0.3$ ， $0.05 \leq S1 / (S1 + T1 + T2 + S2) \leq 0.3$ ， $0 \leq S2 / (S1 + T1 + T2 + S2) \leq 0.3$ ， $0.5 \leq T2 / (S1 + T1 + T2 + S2) \leq 0.95$ ， $0.05 \leq (S1 + S2) / (S1 + T1 + T2 + S2) \leq 0.5$ 之數。最佳為 $0 \leq T1 / (S1 + T1 + T2 + T2) \leq 0.15$ ， $0.1 \leq S1 / (S1 + T1 + T2 + S2) \leq 0.25$ ， $0 \leq S2 / (S1 + T1 + T2 + S2) \leq 0.15$ ， $0.5 \leq T2 / (S1 + T1 + T2 + S2) \leq 0.9$ ， $0.1 \leq (S1 + S2) / (S1 + T1 + T2 + S2) \leq 0.4$ 之數。

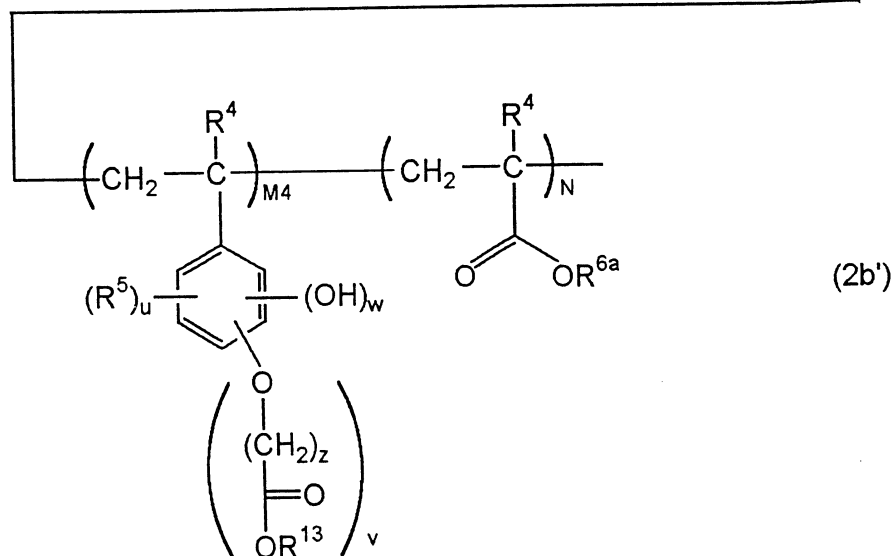
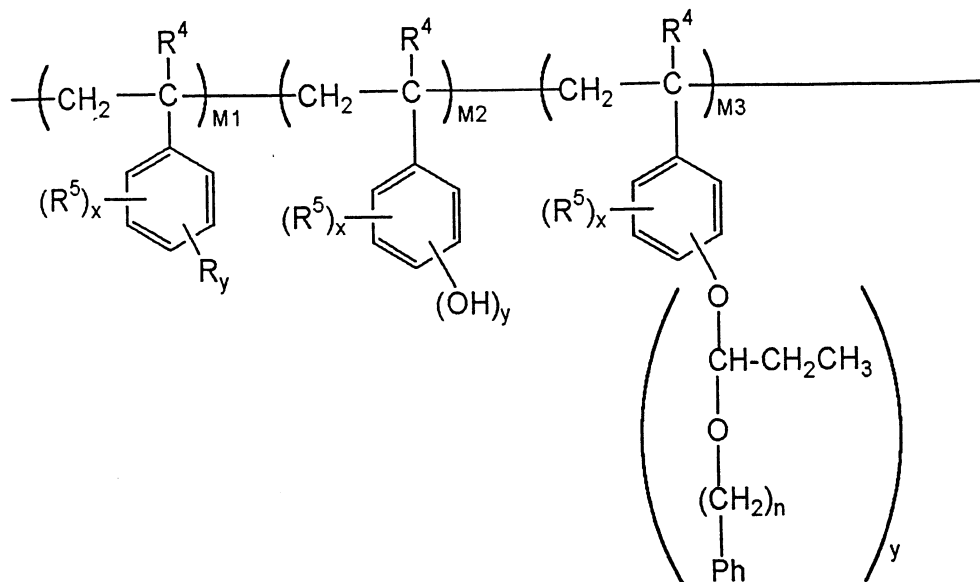
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (34)



(式中，R 為與氧原子鍵結之式 (1) 所示取代基以外之酸不穩定基、與氧原子鍵結之上記式 (3a) 或 (3b) 所示具有 C-O-C 基之交聯基；R⁴ 為氫原子或甲基；R⁵ 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基；R^{6a} 為氫原子或式 (1) 所示取代基及/或上記酸不穩定基，且至少一部份或較佳為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(35)

全部為酸不穩定基； R^{13} 為碳數4至20之三級烷基、碳數7至20之芳基取代烷基、碳數4至20之羰烷基或 $-CR^{10}R^{11}OR^{12}$ 所示之基； R^{10} 、 R^{11} 為氫原子或碳數1至18之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； R^{12} 為碳數1至18之可具有雜原子之1價烴基， R^{10} 與 R^{11} ， R^{10} 與 R^{12} ， R^{11} 與 R^{12} 可形成環，形成環時 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 各自為碳數1至18之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基； z 為0~6之整數， n 、 u 、 w 、 v 、 x 、 y 各自具有與上述內容相同之意義。）

又， N 為正數， $M1$ 、 $M2$ 、 $M3$ 、 $M4$ 為0或正數，且滿足 $0 < N / (M1 + M2 + M3 + M4 + N) \leq 0.4$ ， $0.01 \leq (M3 + N) / (M1 + M2 + M3 + M4 + N) \leq 0.5$ ， $0 \leq M2 / (M1 + M2 + M3 + M4 + N) \leq 0.99$ ，且為滿足 $(M1 + M2 + M3 + M4 + N) = 1$ 之數；但 $M1$ 、 $M3$ 、 $M4$ 三者並不同時為0；較佳為 $0 < N / (M1 + M2 + M3 + M4 + N) \leq 0.3$ ， $0.05 \leq (M3 + N) / (M1 + M2 + M3 + M4 + N) \leq 0.4$ ， $0.5 < M2 / (M1 + M2 + M3 + M4 + N) \leq 0.95$ ，其中又以 $0 < N / (M1 + M2 + M3 + M4 + N) \leq 0.3$ ， $0.1 \leq (M3 + N) / (M1 + M2 + M3 + M4 + N) \leq 0.3$ ， $0.6 \leq M2 / (M1 + M2 + M3 + M4 + N) \leq 0.9$ 為最佳。

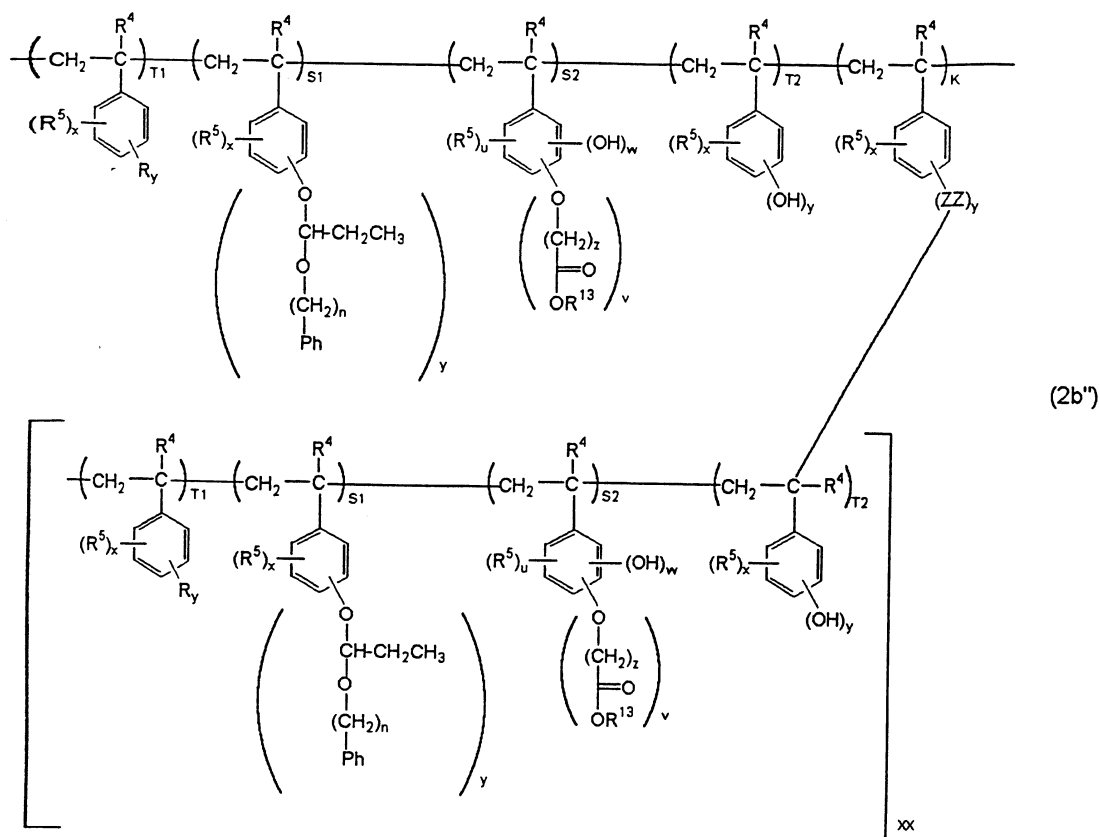
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)



(式中，R、R⁴、R⁵、R¹³、R¹⁰、R¹¹、R¹²、z、S1、S2、T1、T2、u、w、v、n、x、y各自具有與上記內容相同之意義；ZZ為CH₂、CH(OH)CR⁵(OH)、C=O、C(OR⁵)(OH)中所選出之2價有機基，或-C(OH)=所示之3價有機基。XX為1或2；K為正整數且為滿足K/(S1+T1+T2+S2+K)=0.001至0.1之數)

本發明之增強化學性正型光阻材料中所含之具有式(1)所示取代基，且可因酸作用而使對鹼顯像液之溶解性產生變化之樹脂(B)，再受酸不穩地基交聯時，該樹脂因其苯酚性羥基與烯醚化合物或鹵化烷醚反應所得之於分子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (37)

內及/或分子間以具有 C-O-C 基之交聯基形成交聯之高分子化合物，以具有 C-O-C 基之交聯基之比例為平均 0 莫耳% 以上，20 莫耳% 以下，較佳以 0.2 至 10 莫耳% 為宜。為 0 莫耳% 時，並不能導出交聯基之優點，而會有使鹼溶解速度之反差變小，解像化之情形產生。又，超過 20 莫耳% 時，會因過度交聯形成膠化，造成對鹼之溶解性消失，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等問題。

又，式 (1) 所示取代基與酸不穩定基之合計比例，以超過 0 莫耳%，並在 50 莫耳% 以下，又以 10 至 40 莫耳% 為佳。若為 0 莫耳% 時會使得鹼溶解速度之反差減小，造成解像度惡化。又，超過 50 莫耳% 時，會造成對鹼之溶解性消失，而於鹼顯像中會降低與顯像液之親和力，使解像力劣化。

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。

以下，將對上記交聯基中之 A 作一說明，A 之 a+1 價有機基，具體而言，於烴基中例如碳數 1 至 50，特別是 1 至 40 之可夾雜有 O、NH、N(CH₃)、S、SO₂ 等雜原子之未取代或受烴基、羧基、鹽基或氟原子取代之伸烷基，較

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

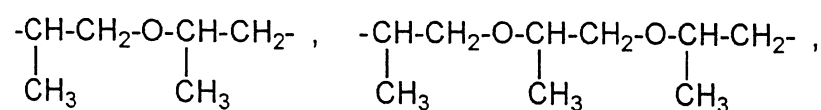
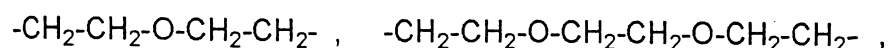
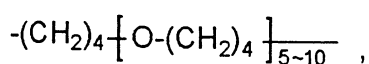
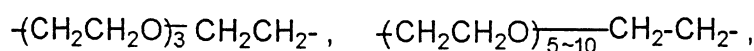
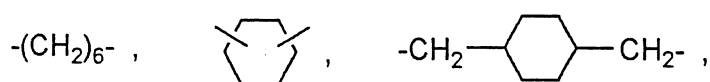
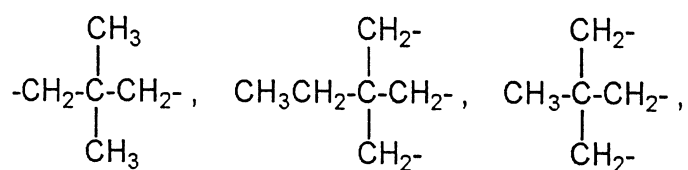
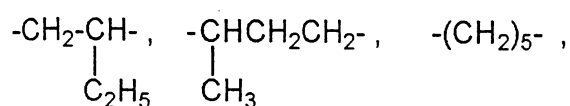
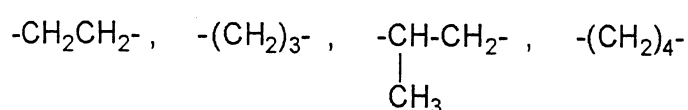
訂

線

五、發明說明 (38)

佳為碳數 6 至 50、特別是 6 至 40 之伸芳基、此些伸烷基與伸芳基鍵結所得之基、與上記各基之碳原子鍵結的氫原子經解離後之 a' 價 (a' 為 3 至 8 之整數) 基等、或 a+1 價之雜環基、此些雜環基與上記烴基鍵結所得之基等。

具體而言，A 例如下記所示之基。

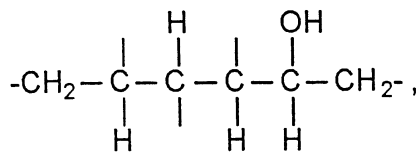
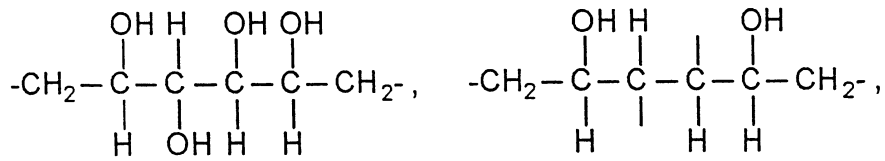
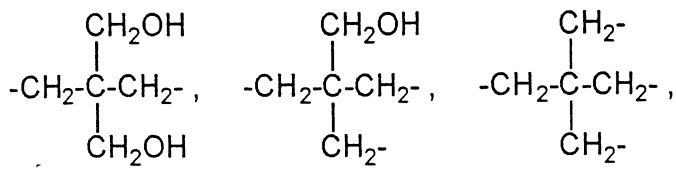


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(39)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

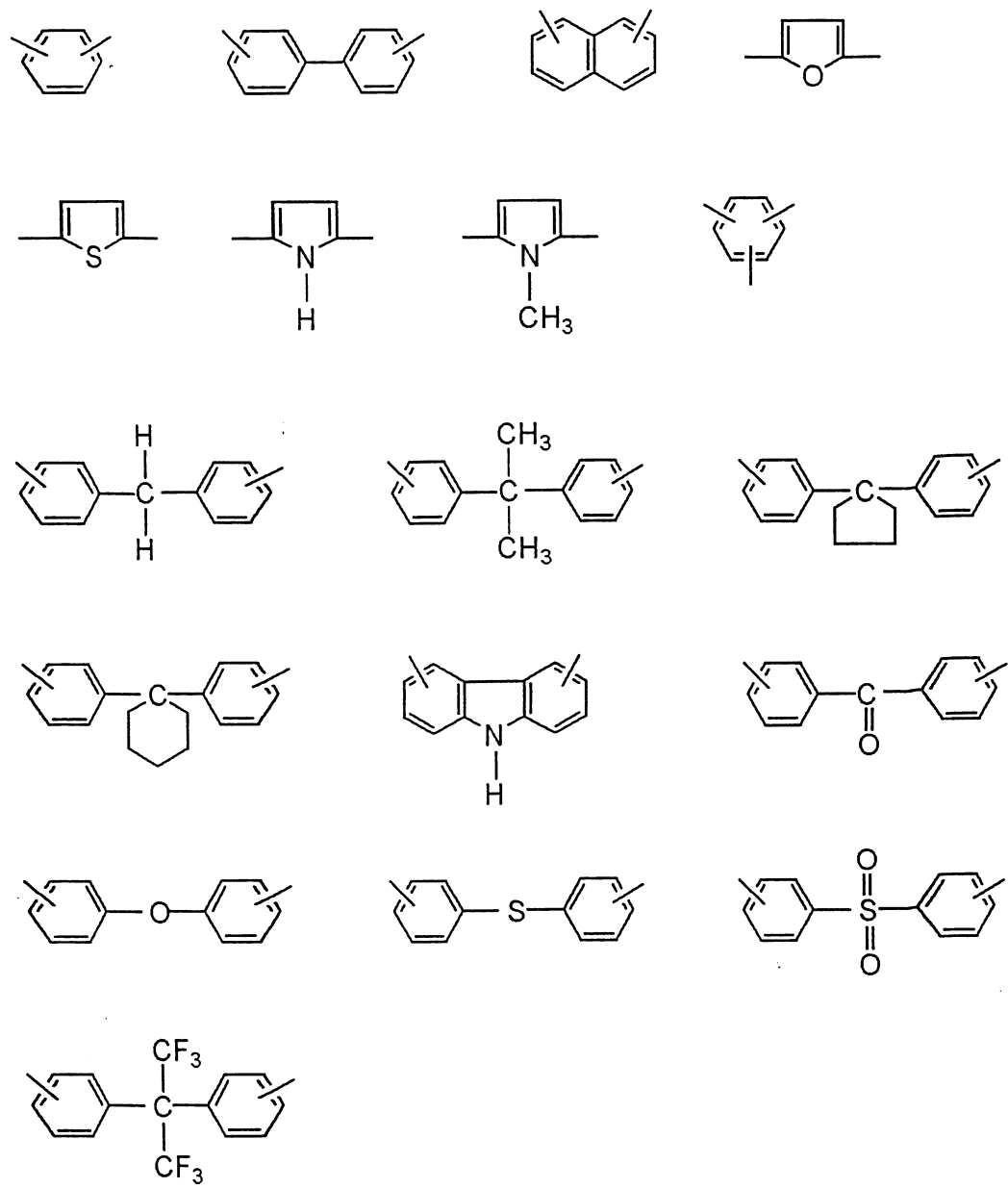
裝

訂

線

A7
B7

五、發明說明 (40)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

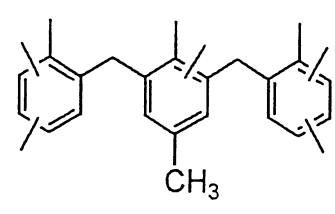
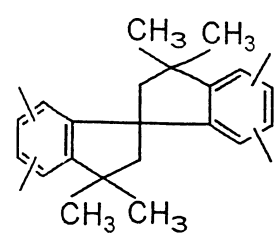
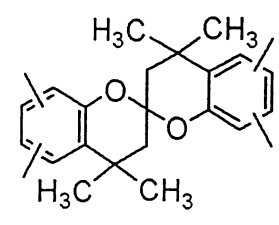
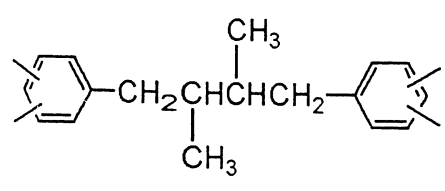
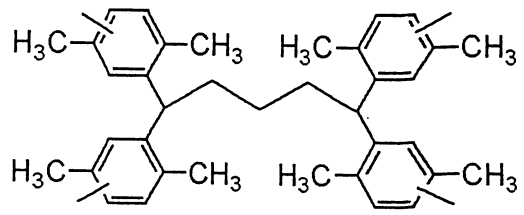
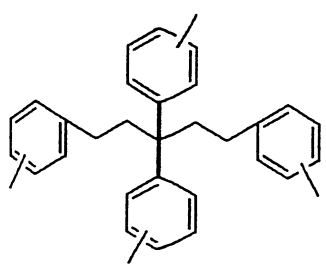
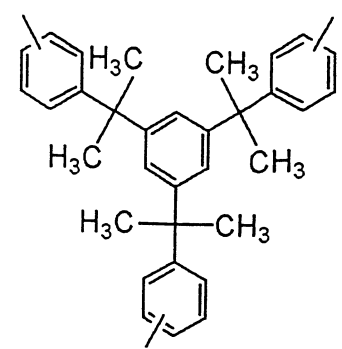
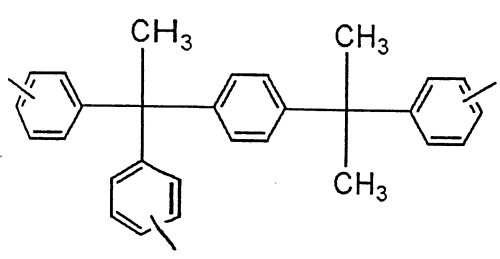
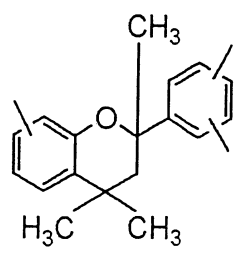
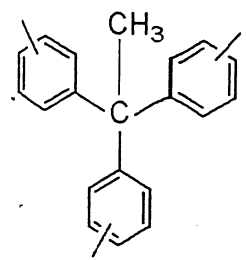
訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

A7
B7

五、發明說明 (41)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(42)

較佳爲，式(3a)中 R^7 爲甲基、 R^8 爲氫原子、 b 爲0、 a 爲伸乙基、1,4-伸丁基或1,4-伸己基等。

又，欲製得此些受具有C-O-C基之交聯基於分子間及/或分子內交聯所得之高分子化合物，可使用對應之非交聯性高分子化合物與烯醚於酸觸媒條件下以常用方法進行反應而製得。

又，於酸觸媒條件下使其他酸不穩定基進行分解時，可使上記烯醚與鹽酸等反應製得鹵化烷醚後，再依常用方法於鹼性條件下與高分子化合物進行反應，而得目的物。

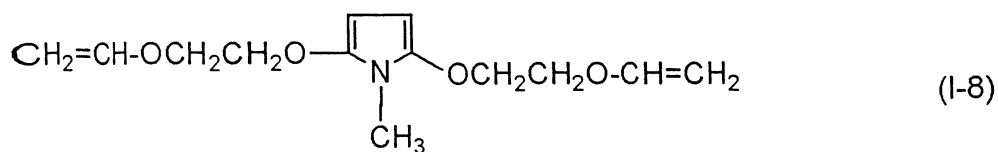
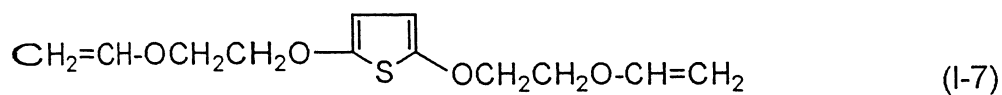
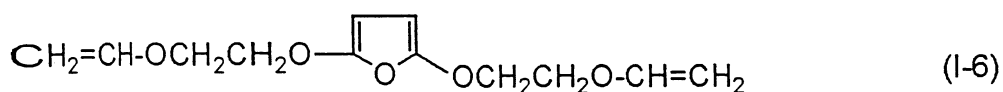
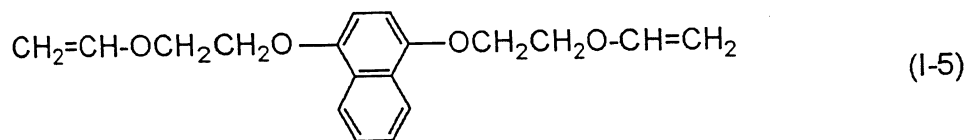
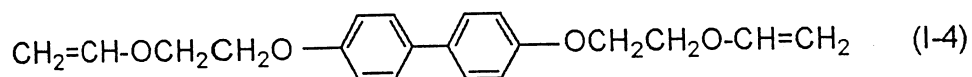
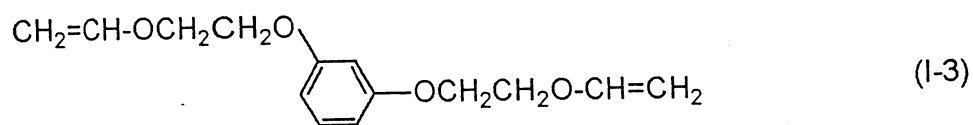
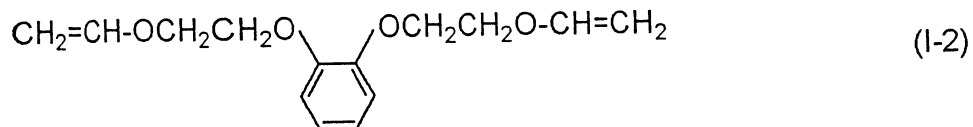
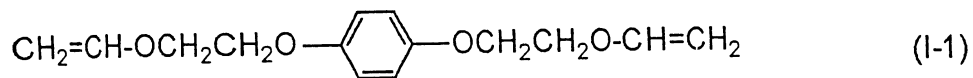
其中，烯醚之具體例如，乙二醇二乙烯醚、三乙二醇二乙烯醚、1,2-丙二醇二乙烯醚、1,3-丙二醇二乙烯醚、1,3-丁二醇二乙烯醚、1,4-丁二醇二乙烯醚、四甲二醇二乙烯醚、新戊二醇二乙烯醚、三羥甲基丙烷三乙烯醚、三羥甲基乙烷三乙烯醚、己二醇二乙烯醚、1,4-環己二醇二乙烯醚、1,4-二乙烯氧甲基環己烷、四乙二醇二乙烯醚、季戊四醇二乙烯醚、季戊四醇三乙烯醚、季戊四醇四乙烯醚、山梨糖醇四乙烯醚、山梨糖醇五乙烯醚、乙二醇二乙烯基乙烯醚、三乙二醇二乙烯基乙烯醚、乙二醇二丙烯基乙烯醚、三乙二醇二丙烯基乙烯醇、三羥甲基丙烷三乙烯基乙烯醚、三羥甲基丙烷二乙烯基乙烯醚、季戊四醇二乙烯基乙烯醚、季戊四醇三乙烯基乙烯醚、季戊四醇四乙烯基乙烯醚及下式(I~1)~(I~31)所示化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

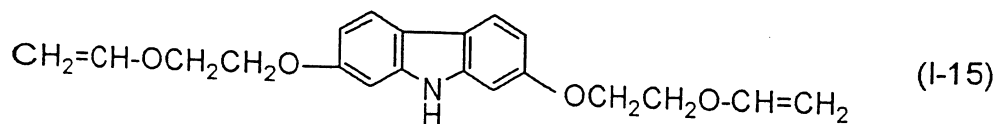
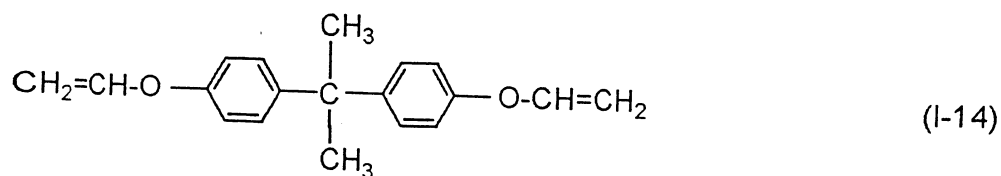
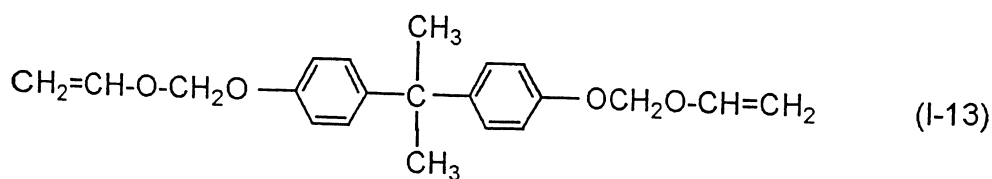
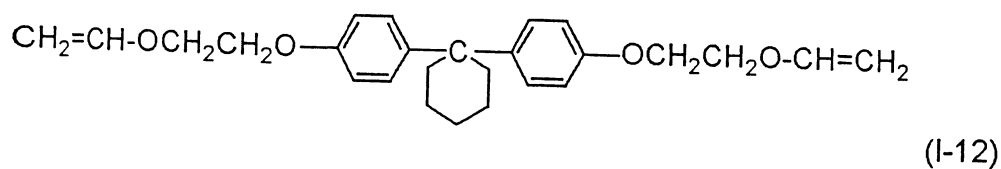
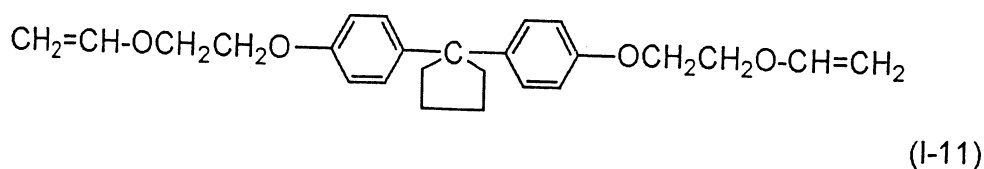
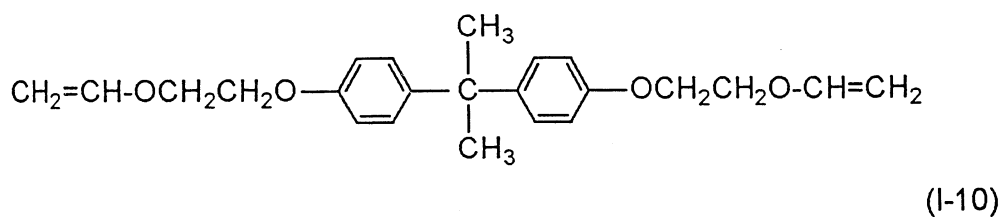
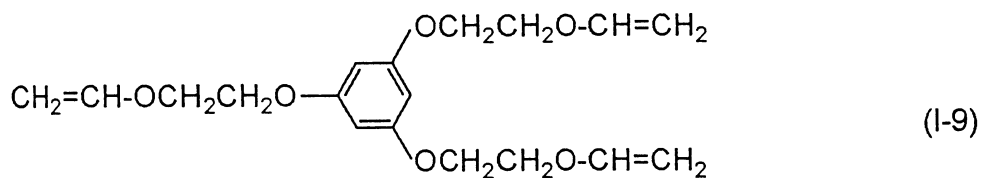
五、發明說明 (43)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

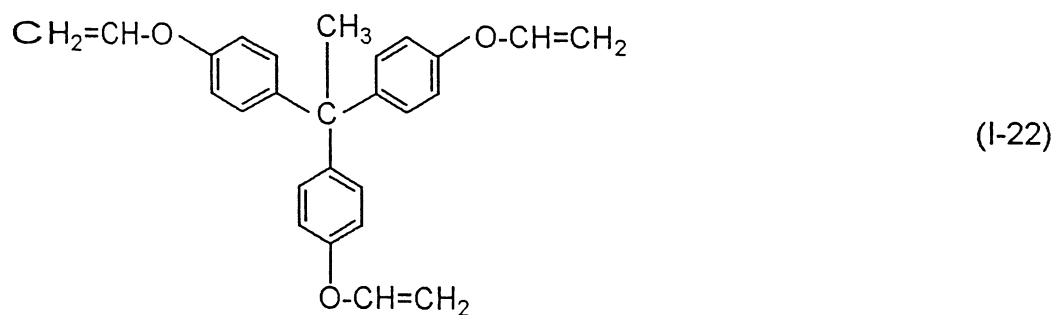
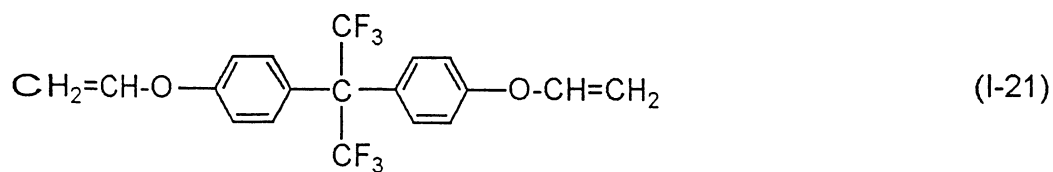
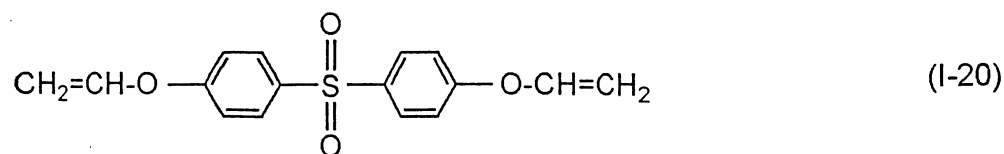
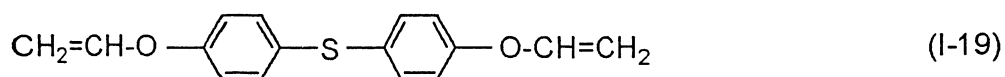
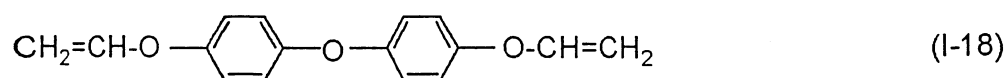
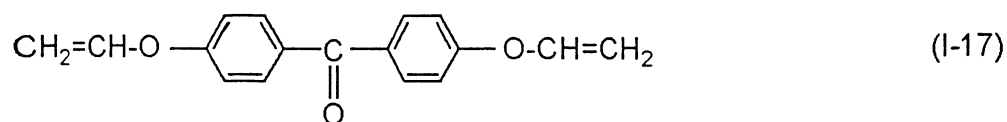
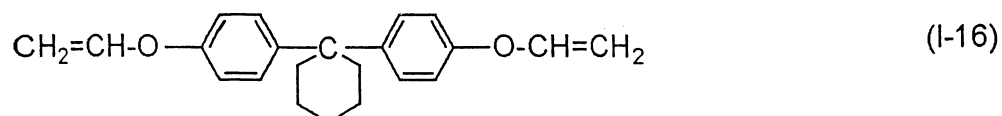
五、發明說明 (44)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

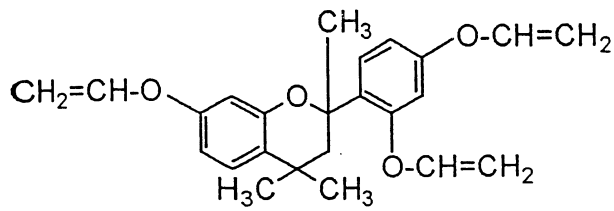
五、發明說明 (45)



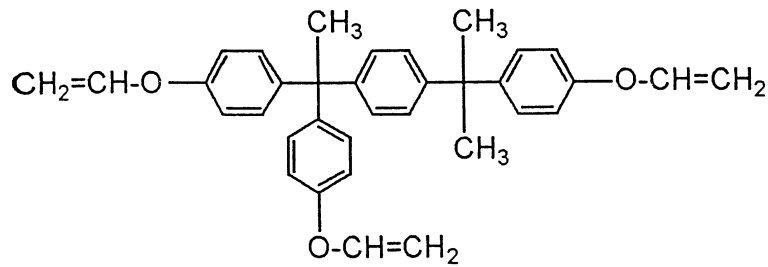
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

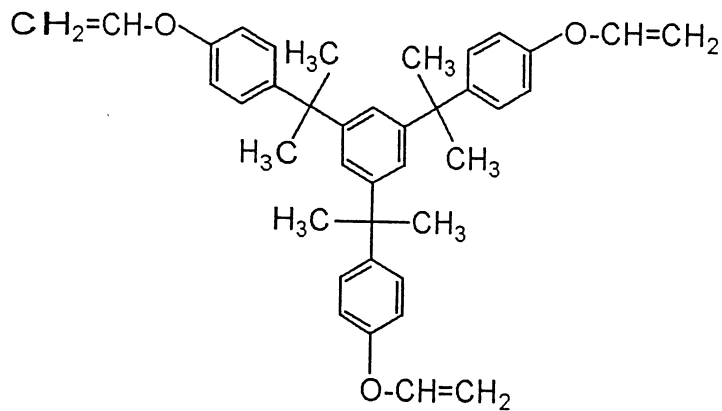
五、發明說明 (46)



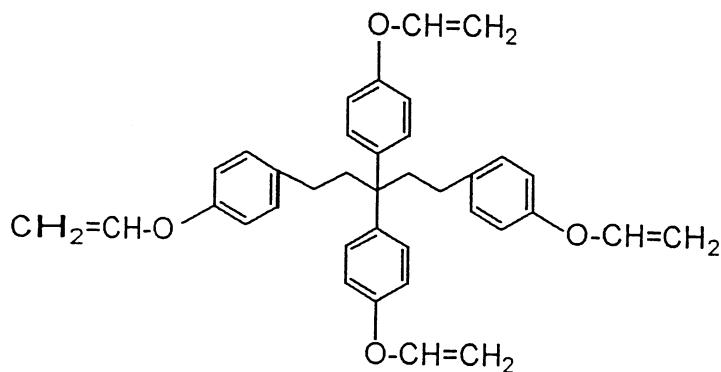
(I-23)



(I-24)



(I-25)

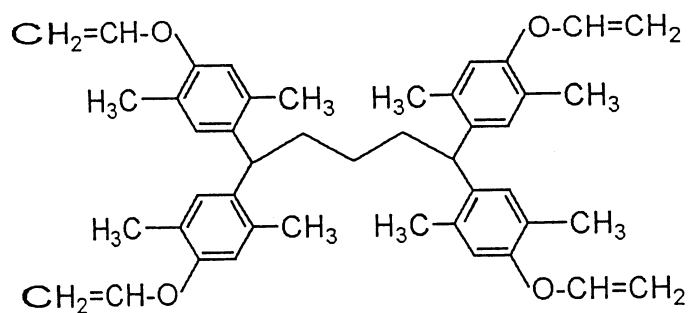


(I-26)

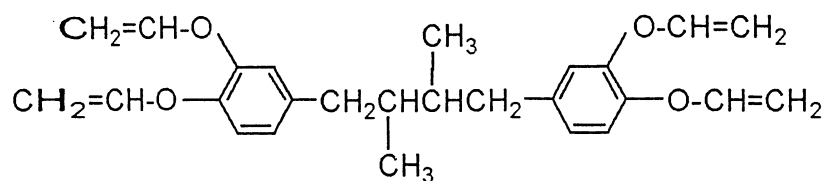
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

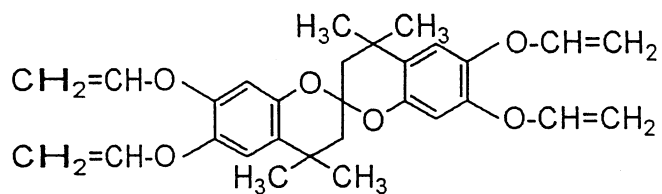
五、發明說明 (47)



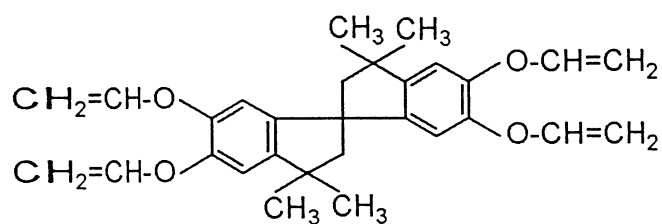
(I-27)



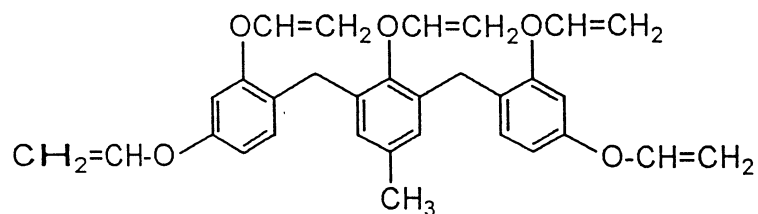
(I-28)



(I-29)



(I-30)



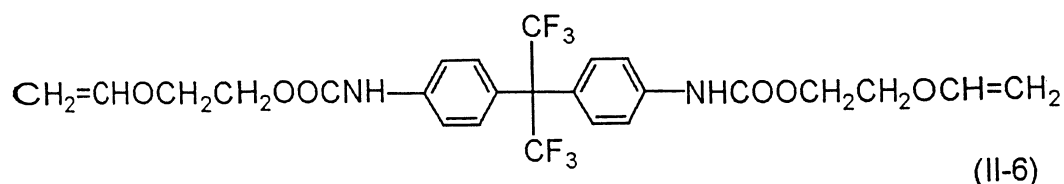
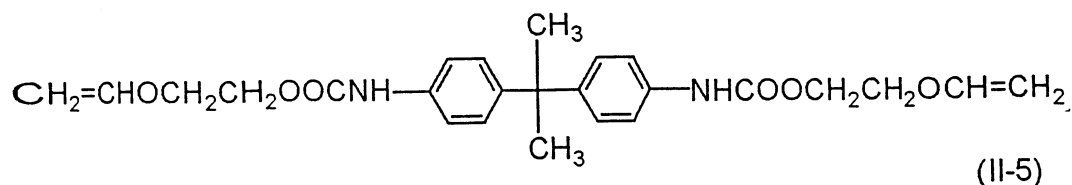
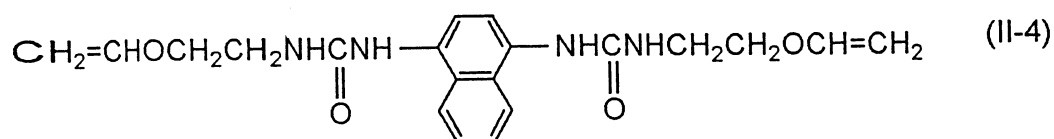
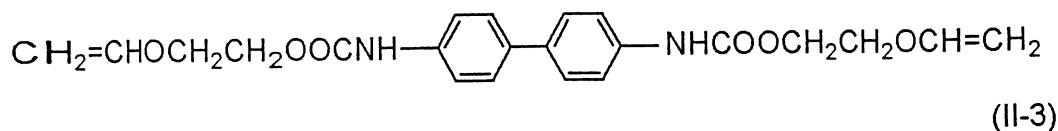
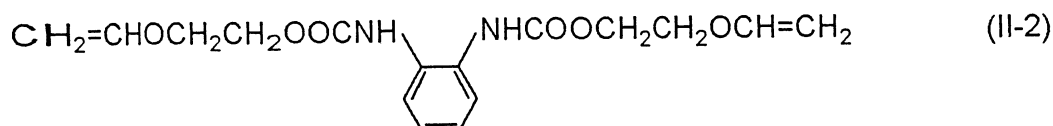
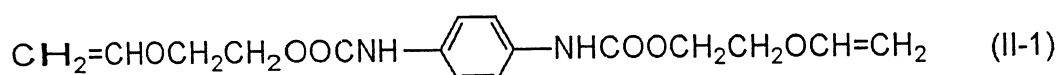
(I-31)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(48)

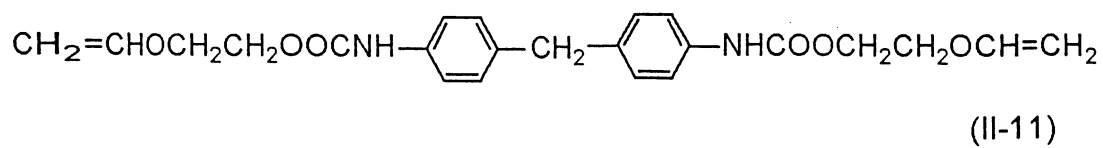
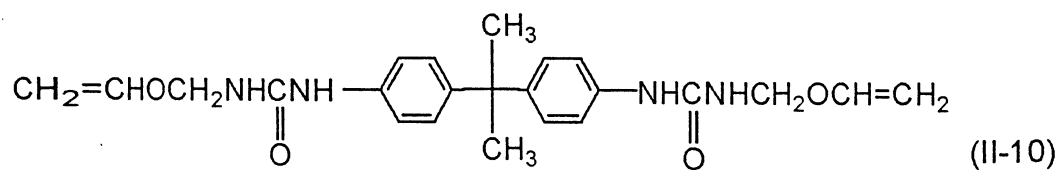
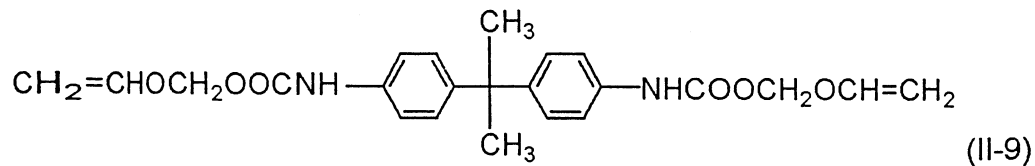
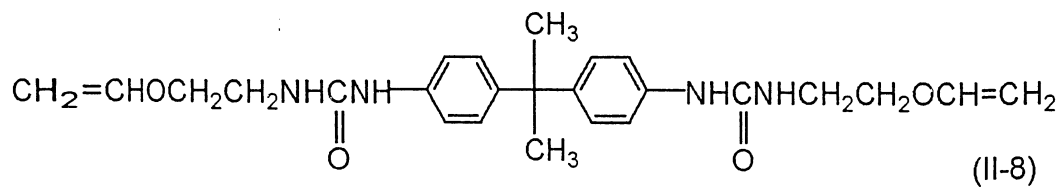
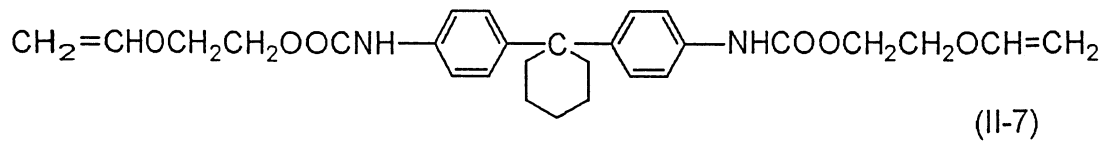
又，例如對苯二酸二乙烯基乙烯醚、苯二酸二乙烯基乙烯醚、間苯二酸二乙烯基乙烯醚、苯二酸二丙烯基乙烯醚、對苯二酸二丙烯基乙烯醚、間苯二酸二丙烯基乙烯醚、馬來酸二乙烯基乙烯醚、福馬酸二乙烯基乙烯醚、依康酸二乙烯基乙烯醚等，或以下式(II-1)至(II-11)之化合物等，但並不受上述化合物所限定。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (49)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(50)

本發明之增強化學性正型光阻材料，(B)成分之樹脂，係如上所示般，具有式(1)以外之酸不穩定基時，其酸不穩定基例如可使用1-乙基環戊基、1-乙基環己氧羰甲基、tert-戊基、1-乙氧乙基、1-乙氧丙基、四氫呋喃基、四氫吡喃基、tert-丁基、1-乙基環己基、tert-丁氧羰基、tert-丁氧羰甲基、或式(3a)之 R^7 為甲基， R^8 為氫原子，b為0，A為伸乙基、1,4-伸丁基、1,4-伸環己基所示之取代基等。

此些取代基，可於同一聚合物單獨存在或以2種以上形式存在皆可。又，亦可為具有不同種類取代基之聚合物的摻合物亦可。

對此些取代基之聚合物中之苯酚性羥基及羧基之取代基比率為可為任意之比率，塗布於光阻組成物之基板上時之為曝光部分之溶解速度為0.1至10埃/秒為佳(於2.38%之TMAH(四甲基銨氫氧化物)顯像液時)。

使用羧基比例較高之聚合物時，因鹼溶解速度較低故取代率較高，或需導入後述之非酸分解性之取代基為佳。

於分子內及/或分子間導入酸不穩定基時，因交聯之取代基率為20%以下，較佳為10%以下為宜。取代率過高時因交聯所引起高分子量化，會造成溶解性、安定性、解像性劣化等情形，又，更佳為10%以下之取代率，其可將其他非交聯性之酸不穩定基導入交聯聚合物以將溶解速度調整至上記範圍而為較佳。

使用聚p-羥基苯乙烯時，tert-丁氧羰基等溶解阻礙性

五、發明說明⁽⁵¹⁾)

極高之取代基與縮醛系之溶解阻礙性較弱之取代基具有不同之最佳取代基率，但一般而言，總取代基率為10至40%，較佳為20至30%為佳。

可導入酸不穩定基之聚合物的較佳分子量一般之重量平均分子量為3,000至100,000，低於3,000時作為聚合物之能力會劣化而使耐熱性降低、成膜性亦不充分。超過100,000時因分子量過大，故極易產生顯像液之溶解性、光阻溶劑之溶解性等問題。

使用非交聯性之酸不穩定基，以分散度3.5以下，較佳為1.5以下為佳。分散度大於3.5時其解像性較容易劣化。使用交聯性之酸不穩定基時，原料之鹼可溶性樹脂之分散度以1.5以下為佳，受交聯性之酸不穩定基保護後之分散度以3以下為佳。分散度高於3以上時，其溶解性、塗布性、保存安定性、解像性會有劣化之情形。

又，基於各種機能，上記酸不穩定基所保護之聚合物的苯酚性羥基、羧基之一部份中可再導入其他取代基。例如，可添加提高與基板之密著性之取代基或，調整鹼顯像液之溶解性的非酸分解性基，提昇耐蝕刻性之取代基等，例如，2-羥基乙基、2-羥基丙基、甲氧甲基、甲氧羰基、乙氧羰基、甲氧羰甲基、乙氧羰甲基、4-甲基-2-羰基-4-噁基、4-甲基-2-羰基-4-苯胺羰基、甲基、乙基、丙基、n-丁基、sec-丁基、乙醯基、三甲基乙醯基、金剛烷基、異佛爾酮基、環己基等，但並不僅限定於此。

又，本發明之增強化學性正型光阻材料中，(A)成

五、發明說明⁽⁵²⁾

分之光酸產生劑，一般只要可因照射高能量線而產生酸之化合物皆可，較佳之光酸產生劑例如銦鹽、碘銦鹽、磺醯基二偶氮甲烷、N-磺醯氧基醯亞胺型酸產生劑等。如以下所述般，其可單獨或將2種以上混合使用皆可。

銦鹽為銦陽離子與磺酸酯之鹽類，銦陽離子例如三苯基銦、(4-tert-丁氧苯基)二苯基銦、雙(4-tert-丁氧苯基)苯基銦、三(4-丁氧苯基)銦、(3-tert-丁基苯基)二苯基銦、三(3-tert-丁氧苯基)銦、(3,4-二-tert-丁氧苯基)二苯基銦、雙(3-二tert-丁氧苯基)苯基銦、三(3,4-二-tert-丁氧苯基)銦、二苯基(4-硫基苯氧苯基)銦、(4-tert-丁氧羰甲氧基苯基)二苯基銦、三(4-tert-丁氧羰甲氧基苯基)銦、(4-tert-丁氧苯基)雙(4-二甲基胺苯基)銦、三(4-二甲基胺苯基)銦、2-萘基二苯基銦、二甲基-2-萘基銦、4-羥基苯基二甲基銦、4-甲氧苯基二甲基銦、三甲基銦、2-羰基環己基環己基甲基銦、三萘基銦、三苄基銦等。磺酸酯例如三氟甲烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯、十七氟辛烷磺酸酯、2,2,2-三氟乙烷磺酸酯、五氟基苯磺酸酯、4-三氟甲基苯磺酸酯、4-氟苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、4-(4-甲苯磺醯氧基)苄磺酸酯、萘磺酸酯、苄烷磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯等，或其組合所得之銦鹽。

碘銦係由碘銦陽離子與磺酸酯之鹽，例如二苯基碘銦、雙(4-tert-丁基苯基)碘銦、4-tert-丁氧苯基苯基碘銦、4-甲氧苯基苯基碘銦等芳基碘銦陽離子，與磺酸酯之三氟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(53)

基 甲烷磺酸酯、九氟基丁烷磺酸酯、十七氟基辛烷磺酸酯、2,2,2-三氟基乙烷磺酸酯、五氟基戊烷磺酸酯、4-三氟甲基苯磺酸酯、4-氟基苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、4-(4-甲苯磺醯氧基)苄磺酸酯、萘磺酸酯、苡烷磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯等，與由其組合之碘鎘。

其中最佳使用之鎘鹽，例如三苯基鎘 10-苡烷磺酸酯、三苯基鎘九氟丁烷磺酸酯、三苯基鎘 4-(4-甲苯鎘氧基)苯磺酸酯、三苯基鎘 2-三氟甲基苯磺酸酯、4-tert-丁氧苯基二苯基鎘 4-甲苯磺酸酯、4-tert-丁基苯基二苯基鎘 10-苡烷磺酸酯、4-tert-丁氧苯基二苯基鎘五氟基苯磺酸酯、4-tert-丁苯基二苯基鎘九氟丁烷磺酸酯、4-tert-丁苯基二苯基鎘 4-甲苯磺酸酯、二苯基 4-甲苯基鎘 4-(4-甲苯鎘氧基)苯磺酸酯、三(4-tert-丁苯基)鎘 10-苡烷磺酸酯、三(4-tert-丁苯基)鎘五氟基苯磺酸酯、三(4-甲苯基)鎘九氟丁烷磺酸酯、三(4-甲苯基)鎘七氟辛烷磺酸酯、二苯基甲基鎘九氟丁烷磺酸酯等。較佳之碘鎘鹽例如雙(4-tert-丁苯基)碘鎘 10-苡烷磺酸酯、雙(4-tert-丁苯基)碘鎘九氟丁烷磺酸酯、雙(4-tert-丁苯基)碘鎘五氟基苯磺酸酯、雙(4-tert-丁苯基)碘鎘 4-(4-甲苯鎘氧基)苯磺酸酯等，但並不僅限定於此。

磺醯二偶氮甲烷，例如雙(乙基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(1-甲基丙基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(2-甲基丙基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(1,1-二甲基乙基磺醯基)二偶

五、發明說明 (54)

氮甲烷、雙(環己基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(全氟異丙基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(苯基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(4-甲基苯基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(2-萘基磺醯基)二偶氮甲烷、4-甲基苯基磺醯基苯駢二偶氮甲烷、tert-丁基羰基-4-甲基苯基磺醯基二偶氮甲烷、2-萘基磺醯基苯駢二偶氮甲烷、4-甲基苯基磺醯基-2-萘駢二偶氮甲烷、甲基磺醯基苯駢二偶氮甲烷、tert-丁氧羰基-4-甲基苯基磺醯基二偶氮甲烷等雙磺醯基二偶氮甲烷與磺醯基羰基二偶氮甲烷等等。

N-磺醯基氧基醯亞胺型光酸產生劑，例如琥珀酸醯亞胺、萘二羧酸醯亞胺、鄰苯二酸醯亞胺、環己基二羧酸醯亞胺、5-降冰片烷-2,3-二羧酸醯亞胺、7-氧雜二環[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸醯亞胺、等醯亞胺骨架與，三氟基甲烷磺酸酯、九氟基丁烷磺酸酯、十七烷基丁烷磺酸酯、2,2,2-三氟基乙烷磺酸酯、五氟基苯磺酸酯、4-三氟甲基苯磺酸酯、4-氟基苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、萘磺酸酯、苄烷磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯等所組合而成之化合物等。

苯偶因磺酸酯型光酸產生劑，例如苯偶因對甲苯磺醯酯、苯偶因甲苯磺醯酯、苯偶因丁烷磺醯酯等。

焦培酚三磺酸酯型光酸產生劑，例如焦培酚、氨基甘胺酸、兒茶酚、間苯二酚、對苯二酚等之羥基全部受三氟甲烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯、十七氟基辛烷磺酸酯、2,2,2-三氟乙烷磺酸酯、五氟基苯磺酸酯、4-三氟甲基苯磺

五、發明說明 (55)

酸酯、4-氟基苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、萘磺酸酯、苄烷磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯等所取代之化合物等。

硝基苯磺酸酯型光酸產生劑，例如2,4-二硝基苄基磺酸酯、2-硝基苄基磺酸酯、2,6-二硝基苄基磺酸酯等，磺酸酯其具體之例示如三氟基甲烷磺酸酯、九氟基丁烷磺酸酯、十七氟基辛烷磺酸酯、2,2,2-三氟基乙烷磺酸酯、五氟基苯磺酸酯、4-三氟基甲烷苯磺酸酯、4-氟基苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯磺酸酯、萘磺酸酯、苄烷磺酸酯、辛烷磺酸酯、十二烷基苯磺酸酯、丁烷磺酸酯、甲烷磺酸酯等。又，苄基側之硝基受三氟甲基所取代之化合物亦可以使用。

磺酸型光酸產生劑之例示，如雙(苯基磺醯基)甲烷、雙(4-甲基苯基磺醯基)甲烷、雙(2-萘基磺醯基)甲烷、2,2-雙(苯基磺醯基)丙烷、2,2-雙(4-甲基苯基磺醯基)丙烷、2,2-雙(2-萘基磺醯基)丙烷、2-甲基-2-(p-甲基苯基磺醯基)丙酸苯酚、2-(環己基羰基)-2-(p-甲基苯基磺醯基)丙烷、2,4-二甲基-2-(p-甲基苯基磺醯基)戊烷3-酮等。

乙二醇衍生物型光酸產生劑之例，如雙-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-甲苯磺醯基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二醇、雙-o-(n-丁烷磺醯基)- α -二苯基乙二醇、雙-o-(n-丁烷磺醯基)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(56)

) - α -二環己基乙二肟、雙-o-(n-丁烷磺醯基)-2,3-戊二酮乙二肟、雙-o-(n-丁烷磺醯基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二肟、雙-o-(甲烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(三氟基甲烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(1,1,1-三氟乙烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(tert-丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(全氟辛烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(環己基磺醯基)- 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-tert-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。

其中較適合使用之光酸產生劑，例如銻鹽、雙磺醯基二偶氮甲烷、N-磺醯氧基醯亞胺等。

就聚合物使用之酸不穩定基的切斷容易度而言，其最適當之發生酸的陰離子亦有所不同，一般以選擇不具有揮發性，且不具有極端擴散性者為佳。適合此條件之陰離子例如苯磺酸陰離子、甲苯磺酸陰離子、4-(4-甲苯磺醯氧基)苯磺酸陰離子、五氟基苯磺酸陰離子、2,2,2-三氟乙烷磺酸陰離子、九氟基丁烷磺酸陰離子、十七氟基辛烷磺酸陰離子、苄烷磺酸陰離子等。

又，本發明之光阻材料中之光酸產生劑(A)之添加量，以對光阻材料中基礎樹脂100重量份為0~20重量份，較佳為1~10重量份。上記光酸產生劑亦可單獨或將2種以上混合使用，甚至可使用於曝光波長中透過率較低之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(57)

光酸產生劑，以其添加量控制光阻膜中之透過率。

本發明之增強化學性正型光阻材料，係含有係含有具有式(1)所示取代基，且可因酸之作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂(B)與光酸產生劑(A)，其具體之態樣係如下所示。

< 1 >

一種增強化學性正型光阻材料，其特徵係含有

(A) 光酸產生劑

(B) 具有式(1)所示取代基，且可因酸之作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂

(G) 有機溶劑。

< 2 >

如< 1 >記載之增強化學性正型光阻材料，其尚含有

(C) 不含式(1)所示取代基，但可因酸之作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂。

< 3 >

如< 1 >、< 2 >記載之增強化學性正型光阻材料，其尚含有

(D) 鹼性添加物。

< 4 >

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(58)

如 < 1 > 至 < 3 > 中任一項記載之增強化學性正型光阻材料，其尚含有

(E) 有機酸衍生物。

< 5 >

如 < 1 > 至 < 4 > 中任一項記載之增強化學性正型光阻材料，其尚含有

(F) 因酸之作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的分子量 3,000 以下之化合物。

但，本發明不僅限定於此。以下將對各成分詳細敘述。

(G) 成分之有機溶劑，例如醋酸丁酯、醋酸戊酯、醋酸環己酯、醋酸 3-甲氧基丁酯、甲基乙基酮、甲基戊基酮、環己酮、環戊酮、3-乙氧基乙基丙酸酯、3-乙氧基甲基丙酸酯、3-甲氧基甲基丙酸酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、雙丙酮醇、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚丙酸酯、丙二醇單乙基醚丙酸酯、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、N-甲基吡啶、二甲基亞碲、 γ -丁內酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、四甲基碲等，但並不僅限定於此。其中最佳者為丙二醇烷基醚乙酸酯、乳酸烷基酯等。此些溶劑可單獨使用或將 2 種以上混合使用皆可。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (59)

較佳之混合溶劑之例示例如丙二醇烷基醚乙酸酯與乳酸烷基酯。又，本發明之丙二醇烷基醚乙酸酯之烷基係為碳數 1 至 4 者，例如甲基、乙基、丙基等，其中又以甲基、乙基為佳。又，此丙二醇烷基醚乙酸酯具有 1,2 取代物與 1,3 取代物，依取代基之組合方式可具有 3 種異構物，其可單獨或混合使用皆可。

又，上記乳酸烷基酯中烷基為碳數 1 至 4 之基，例如甲基、乙基、丙基等，其中又以甲基、乙基為佳。

溶劑之丙二醇烷基醚乙酸酯於添加之時，以對全溶劑為 50 重量% 以上為佳，添加乳酸烷基酯之時，以對全溶劑為 50 重量% 以上為佳。又，將丙二醇烷基醚乙酸酯與乳酸烷基酯之混合溶劑作為溶劑使用時，其總量以對全溶劑為 50 重量% 以上為佳。更佳為丙二醇烷基醚乙酸酯為 60 至 95 重量%，乳酸烷基酯為 5 至 40 重量% 之比例為佳。丙二醇烷基醚乙酸酯過少時，會產生塗佈性劣化等問題，過多時則造成溶解性不充分，而會有產生粒子、異物等情形。

乳酸烷基酯過少時，會造成溶解性不充分，產生粒子、異物等情形，過多時，則會使黏度增加而使塗佈性惡化，造成保存安定性劣化等問題。

此些溶劑之添加量，以對增強化學性正型光阻材料中基礎樹脂 100 重量份為 300 ~ 2,000 重量份，較佳為 400 ~ 1,000 重量份。於現有成膜方法中之濃度範圍內時並不需限定其濃度範圍。

本發明之增強化學性正型光阻材料，除 (B) 成分之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(60)

具有式(1)所示取代基，且可因酸之作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂以外，可再添加(C)成分之不含式(1)所示取代基，但可因酸之作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂。

不含式(1)所示取代基，但可因酸之作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂(C)，並未有特定之物質，例如導入(B)成分中詳述之鹼可溶性樹脂中(B)成分之酸不穩定基，即上記式(4)至(7)所示之基、碳數4至20、較佳為碳數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之羧烷基的樹脂為佳。

較佳使用之聚-p-羥基苯乙烯或p-羥基苯乙烯與(甲基)丙烯酸共聚物中苯酚性羥基及/或羧基之氫原子之一部份受1種或2種以上酸不穩定基所取代之樹脂等。

更具體之酸不穩定基，例如可使用1-烷氧烷基、tert-烷氧羰基、tert-烷基、2-四氫吡喃基、四氫呋喃基等。

2種以上取代基之較佳組合為，縮醛與縮醛之同種組合、縮醛與tert-丁氧基等對酸容易分離之不同取代基之組合、交聯之酸不穩定基與縮醛之組合、交聯之酸不穩定基與tert-丁氧基等對酸容易分離之不同取代基之組合等。

本發明之增強化學性正型光阻材料中具有式(1)所示取代基，且可因酸之作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂(B)與，不含式(1)所示取代基，但可因酸之作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂(C)之

五、發明說明 (61)

比例可為任意之比例，但於添加 (C) 時，(B) 成分之樹脂與 (C) 成分樹脂之比例，以 (C) 含量為重量比 0 至 99 %，特別是 1 至 50 % 為佳。

(D) 成分之鹼性化合物，只要是因光酸產生劑產生之酸於光阻膜中擴散之時，可抑制擴散速度之化合物皆適合使用，在添加上述鹼性化合物時，光阻膜中之酸擴散速度將受到抑制時而使解像度向上提昇，抑制曝光後之感度變化，降低基板或環境之依賴性，使曝光寬限度或圖形外形向上提昇等。

此 (D) 成分之鹼性化合物，例如，第一級胺、第二級胺、第三級之脂肪族胺類、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、具有羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物等等。

具體而言，第一級脂肪族胺類例如，氨、甲基胺、乙基胺、n-丙基胺、異丙基胺、n-丁基胺、異丁基胺、sec-丁基胺、tert-丁基胺、戊基胺、tert-戊基胺、環戊基胺、己基胺、環己基胺、庚基胺、辛基胺、壬基胺、癸基胺、十二烷基胺、十六烷基胺、二乙胺、四乙基戊胺等；第二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、雙十二胺、雙十六胺、N,N-二甲基二甲胺、N,N-二甲基二乙胺、N,N-二甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(62)

四 乙 烯 戊 胺 等 ； 第 三 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 、 三 -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 、 參 十 二 烷 基 胺 、 參 十 六 烷 基 胺 、 N,N,N',N'-四 甲 基 二 甲 胺 、 N,N,N',N'-四 甲 基 二 乙 胺 、 N,N,N',N'-四 甲 基 四 乙 烯 戊 胺 等 。

又，混合胺類例如，二甲基乙基胺、甲基乙基丙基胺、苄基胺、苄乙基胺、苄基二甲基胺等；芳香族胺類及雜環胺類之具體例如，苯胺衍生物（例如，苯胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二硝基苯胺、3,5-二硝基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺等）、二苯基（p-甲苯基）胺、甲基二苯基胺、三苯基胺、二苯胺、萘基胺、二胺基萘、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）、吡唑衍生物、巴西煙衍生物、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、吡咯烷二酮、N-甲基吡咯烷酮等）、咪唑啉衍生物、咪唑烷衍生物、吡啶衍生物（

五、發明說明(63)

例如，吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-(1-丁基戊基)吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3-甲基-2-苯基吡啶、4-tert-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-吡啶、4-吡咯吡啶、1-甲基-4-苯基吡啶、2-(1-乙基丙基)吡啶、胺基吡啶、二甲基胺吡啶等)、噻嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡嗪衍生物、吡啶啉衍生物、吡啶烷衍生物、哌啶衍生物、哌嗪衍生物、嗎啉衍生物、吡啶衍生物、異吡啶衍生物、1H-吡啶衍生物、吡啶滿衍生物、喹啉衍生物(例如，喹啉、3-喹啉羧基甲苯等)、異喹啉衍生物、噻啉衍生物、喹啶啉衍生物、喹啶啉衍生物、噻嗪衍生物、噻啶衍生物、蝶啶衍生物、吡啶衍生物、菲繞啶衍生物、腺嘌呤衍生物、吩嗪衍生物、1,10-菲繞啶衍生物、腺苷衍生物、鳥嘌呤衍生物、尿嘧啶衍生物、尿苷衍生物等。

又，具有羧基之含氮化合物，例如胺基苯甲酸、吡啶基羧酸、胺基酸衍生物(例如，尼古丁酸、丙胺酸、精胺酸、天冬醯胺酸、谷胺酸、甘胺酸、組胺酸、亮胺酸、谷胺醯酸、蛋胺酸、苯基丙胺酸、蘇胺酸、賴胺酸、3-胺基吡嗪-2-羧酸、甲基丙胺酸等)等；具有磺醯基之含氮化合物，例如3-吡啶磺酸、p-甲苯磺酸吡啶鎂鹽等；具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、醇性之含氮化合物則例如，2-羥基吡啶、胺基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吡啶甲醇氫化物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-

五、發明說明(64)

乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三異丙醇胺、2,2'-亞胺二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺基-1-丙醇、4-胺基-1-丁醇、4-(2-羥基乙基)嗎啉、2-(2-羥基乙基)吡啶、1-(2-羥基乙基)哌啶、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]哌啶、吡咯烷乙醇、1-(2-羥基乙基)吡咯烷、3-哌啶-1,2-丙二醇、8-羥基久洛尼啶、3-喹啉醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡咯烷乙醇、1-氮雜環丙烷、N-(2-羥基乙基)丁基亞胺、N-(2-羥基乙基)異尼古丁亞胺等。醯胺衍生物例如甲醛、N-甲基甲醛、N,N-二甲基甲醛、丙酮、N-甲基丙酮、N,N-二甲基丙酮、丙酸醯胺、苯駢醯胺等；醯亞胺衍生物例如酞醯亞胺、琥珀銑醇醯亞胺等。

或，此些具有羥基之含氮化合物之羥基的一部份或全部受甲基、乙基、甲氧甲基、甲氧乙氧甲基、乙醯基、乙氧基乙基等所取代之化合物等；又，乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等之甲基取代物、乙醯基取代物、甲氧甲基取代物、甲氧乙氧甲基取代物等皆適合使用。具體之例示如，三(2-甲氧基乙基)胺、三(2-乙氧基乙基)胺、三(2-乙醯基乙基)胺、三{2-(甲氧甲氧基)乙基}胺、三{2-(甲氧乙氧基)乙基}胺、三[2-{(甲氧乙氧基)甲氧基}乙基]胺、三{2-(2-甲氧乙氧基)乙基}胺、三{2-(1-甲氧乙氧基)乙基}胺、三{2-(1-乙氧乙氧基)乙基}胺、三{2-(1-乙氧丙氧基)乙基}胺、三[2-{(2-羥基乙氧基)乙氧基}乙基]胺等等。

又，鹼性化合物，可單獨使用1種或將2種以上組合使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (65)

用，其添加量以對光阻材料中基礎樹脂 100 重量份為 0 ~ 2 重量份，特別是以 0.01 ~ 1 重量份混合所得者為佳。添加量超過 2 重量份時會有感度降低之情形。

(E) 成分之有機酸衍生物之例並未有特別之限定，具體而言，例如苯酚、甲酚、兒茶酚、間苯二酚、焦培酚、氨基甘胺酸、雙(4-羥基苯基)甲烷、2,2-雙(4'-羥基苯基)丙烷、雙(4-羥基苯基)砜、1,1,1-三(4'-羥基苯基)乙烷、1,1,2-三(4'-羥基苯基)乙烷、羥基二苯甲酮、4-羥基苯基醋酸、3-羥基苯基醋酸、2-羥基苯基醋酸、3-(4-羥基苯基)丙酸、3-(2-羥基苯基)丙酸、2,5-二羥基苯基醋酸、3,4-二羥基苯基醋酸、1,2-伸苯基二醋酸、1,3-伸苯基二醋酸、1,4-伸苯基二醋酸、1,2-伸苯基二氧基二醋酸、1,4-伸苯基二丙酸、苯甲酸、水楊酸、4,4-雙(4'-羥基苯基)戊酸、4-tert-丁氧苯基醋酸、4-(4-羥基苯基)醋酸、3,4-二羥基苦杏仁酸、4-羥基苦杏仁酸等；其中又以水楊酸、4,4-雙(4'-羥基苯基)戊酸為佳。其可單獨或將 2 種以上組合使用皆可。

本發明之增強化學性正型光阻材料中有機酸衍生物之添加量，以對光阻材料中基礎樹脂 100 重量份為 5 重量份以下，較佳為 1 重量份以下為宜。添加量超過 5 重量份時會有解像性惡化之情形產生。又，依光阻中組成內容之不同，亦可無須添加此些有機酸衍生物。

(F) 成分之因酸之作用而使鹼顯像液的溶解性產生變化之分子量 3,000 以下之化合物(溶解阻礙劑)中，係由

五、發明說明(66)

2,500 以下之低分子量之苯酚或羧酸衍生物之一部份或全部受對酸不穩定之取代基取代所得化合物。

分子量 2,500 以下之苯酚或羧酸衍生物，例如雙酚 A、雙酚 H、雙酚 S、4,4-雙(4'-羥基苯基)戊酸、三(4-羥基苯基)甲烷、1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷、1,1,2-三(4-羥基苯基)乙烷、苯酚酞、百里香酚酞等。對酸不穩定之取代基例如上記聚合物之酸不穩定基等。

較適合使用之溶解阻礙劑之例示如，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-丁氧基苯基)甲烷、雙(4-tert-丁氧羰氧基苯基)甲烷、雙(4-tert-丁氧羰基氧基苯基)甲烷、雙(4-(1'-乙氧基乙氧基)苯基)甲烷、雙(4-(1'-乙氧基丙基氧基)苯基)甲烷、2,2-雙(4'-(2''-四氫吡喃氧基))丙烷、2,2-雙(4'-(2''-四氫呋喃氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4'-tert-丁氧基)丙烷、2,2-雙(4'-tert-丁氧羰基氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-tert-丁氧羰甲基氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4'-(1''-乙氧基乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4'-(1''-乙氧基丙基氧基)苯基)丙烷、4,4-雙(4'-(2''-四氫吡喃氧基)苯基)戊酸 tert 丁酯、4,4-雙(4'-(2''-四氫呋喃氧基)苯基)戊酸 tert 丁酯、4,4-雙(4'-tert-丁氧基)戊酸 tert 丁酯、4,4-雙(4-tert-丁氧羰基氧基苯基)戊酸 tert 丁酯、4,4-雙(4'-(1''-乙氧基乙氧基)苯基)戊酸 tert 丁酯、4,4-雙(4'-(1''-乙氧基丙基氧基)苯基)戊酸 tert 丁酯、三(4-(2'-四氫吡喃氧基)苯基)甲烷、三(

五、發明說明(67)

4- (2'-四氫呋喃氧基) 苯基) 甲烷、三 (4-tert-丁氧苯基) 甲烷、三 (4-tert-丁氧羰基氧基苯基) 甲烷、三 (4-tert-丁氧羰基氧基甲基苯基) 甲烷、三 (4- (1'-乙氧基乙氧基) 苯基) 甲烷、三 (4- (1'-乙氧基丙基氧基) 苯基) 甲烷、1,1,2-三 (4'- (2''-四氫吡喃氧基) 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-丁氧基苯基) 乙烷、1,1,2-三 (4'-tert-丁氧羰基氧基苯基) 乙烷、1,1,2-三 (4'-tert-丁氧羰基甲基氧基苯基) 乙烷、1,1,2-三 (4'- (1'-乙氧基乙氧基) 苯基) 乙烷、1,1,2-三 (4'- (1'-乙氧基丙基氧基) 苯基) 乙烷等。

本發明之光阻材料中之溶解阻礙劑 [(F) 成分] 之添加量，以對光阻材料中基礎樹脂 100 重量份為 20 重量份以下，較佳為 15 重量份以下。超過 20 重量份時因單體成分增加而使光阻材料之耐熱性降低。

本發明之增強化學性正型光阻材料，可再添加酸增殖劑、提昇塗布性之界面活性劑、降低基板產生亂反射之吸光性材料等添加劑。

可因酸而分解產生酸之化合物 (酸增生化合物) 。此化合物之記載於 J. Photopolym. Sci. and Tech., 8. 43-44, 45-46 (1995) , J. Photopolym. Sci. and Tech., 9. 29-30 (1996) 。

增生化合物之例，如 tert-丁基-2-甲基-2-對甲苯磺醯氧甲基乙醯乙酸酯、2-苯基 2- (對苯醯氧基乙基) 1,3-二羰基矽烷等，但並不僅限定於此。公知之光酸產生劑中安定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (68)

性、特別是熱安定性低劣之化合物多具有增生化合物之性質。

本發明中光阻材料中增生化合物之添加量，對光阻材料中基礎樹脂 100 重量份為 2 重量份以下，較佳為 1 重量份以下為宜。添加量過多時，會因不易控制擴散之方式，而造成解像性劣化、或圖型形狀之劣化現象。

界面活性劑並未有特別之限定，但以聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂酸醚、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯油精基醚等聚氧乙烯烷基醚類；聚氧乙烯辛苯酚醚、聚氧乙烯壬苯酚醚等聚氧乙烯烷烯丙基醚類；聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物類；山梨醣醇酐單月桂酸酯、山梨醣醇酐單棕櫚酸酯、山梨醣醇酐單硬脂酸酯等山梨醣醇酐脂肪酸酯類；聚氧乙烯山梨醣醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨醣醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨醣醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醣醇酐三油精酸酯、聚氧乙烯山梨醣醇酐三硬脂酸酯等聚氧乙烯山梨醣醇酐脂肪酸酯之陰離子界面活性劑，愛脫浦 EF301、EF303、EF352（脫普公司製），鎂可氟 F171、F173、F173（大日本油墨公司製），氟拉多 FC430、FC431（住友 3M），旭 AG710、砂氟隆 S-381、S-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106、砂非隆 E-1004、KH-10、KH-20、KH-30、KH-40（旭硝子）等氟系界面活性劑，有機聚矽氧聚合物 KP341、X-70-092、X-70-093（信越化學），丙烯酸系、或甲基丙烯酸系聚氟 No.75、No.95（共榮油脂化學）等。其中又以

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (39)

FC-430、砂氯隆 S-381、砂氯隆 E-1004 為佳 且可單獨或將 2 種以上組合使用。

又，本發明之光阻材料中界面活性劑之添加量以對光阻材料中基礎樹脂 100 重量份為 2 重量份以下，較佳為 1 重量份以下。

又，本發明之光阻材料可再添加紫外線吸收劑。

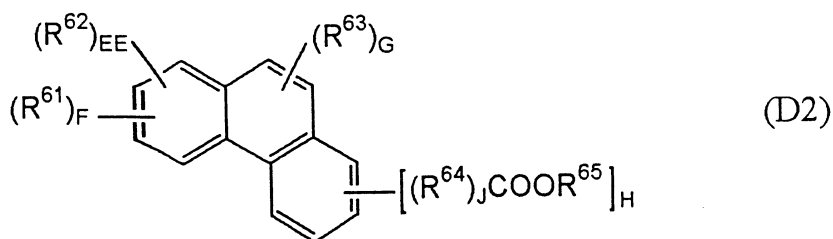
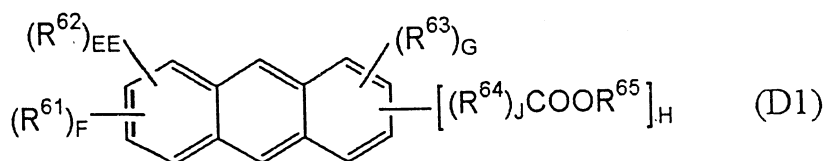
具體而言，例如戊搭烯、茛、萘、萘、萘搭烯、聯苯撐、聯苯二茛、茛、菲、蒽、熒蒽、醋菲烯、醋蒽烯、三磷亞苯、茛、茛、七曜烯、茛、茛、二苯駢菲、駢五苯、苯駢菲、蒽醌、蒽酮、苯駢蒽、2,7-二甲氧基萘、2-乙基-9,10-二甲氧基蒽、9,10-二甲氧基蒽、9-乙氧基蒽、1,2-萘喹磷、9-茛，下記式 (D1)、(D2) 等縮合多環烴衍生物、硫基咕噸-9-酮、噻蒽、二苯駢噻吩等縮合雜環衍生物，2,3,4-三羥基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮、2,4-二羥基二苯甲酮、3,5-二羥基二苯甲酮、4,4'-二羥基二苯甲酮、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯甲酮等二苯甲酮衍生物，四方酸、二甲基四方酸酯等四方酸衍生物，雙(4-羥基苯基)亞砷、雙(4-tert-丁氧苯基)亞砷、雙(4-tert-丁氧羰氧基苯基)亞砷、雙[4-(1-乙氧乙氧基)苯基]亞砷等二芳基亞砷衍生物，雙(4-羥基苯基)砷、雙(4-tert-丁氧苯基)砷、雙(4-tert-丁氧羰氧基苯基)砷、雙[4-(1-乙氧乙氧基)苯基]砷、雙[4-(1-乙氧丙氧基)苯基]砷等二芳基砷衍生物，對苯醌二疊氮、對萘醌二疊氮、蒽醌二疊氮、二偶氮茛、二偶氮萘滿酮、二偶氮菲同等二偶氮衍生

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(70)

物，萘酮-1,2-二醯胺-5-磺酸氯化物與2,3,4-三羥基苯駢苯酚之完全或部分酯化合物，萘酮-1,2-二醯胺-4-磺酸氯化物與2,4,4'-三羥基苯駢苯酚之完全或部分酯化合物等含醯二疊氮基之化合物等，9-蒽羧酸 tert-丁酯、9-蒽羧酸 tert-戊酯、9-蒽羧酸 tert-甲氧基甲酯、9-蒽羧酸 tert-乙氧基乙酯、9-蒽羧酸 2tert-四氫吡喃、9-蒽羧酸 2-tert 四氫呋喃等。



(式中， $R^{61} \sim R^{63}$ 為各自獨立之氫原子、直鏈狀或支鏈狀之烷基、直鏈狀或支鏈狀之烷氧基、直鏈狀或支鏈狀之烷氧烷基、直鏈狀或支鏈狀之烯基或芳基； R^{64} 為可含有氧原子之取代或未取代之 2 價脂肪族烴基、可含有氧原子之取代或未取代之 2 價脂環式烴基、可含有氧原子之取代或未取代之 2 價芳香族烴基或為氧原子； R^{65} 為與上記相同內容之酸不穩定基； J 為 0 或 1； E 、 F 、 G 為各自為 0 或 1 ~ 9 之整數， H 為 1 ~ 10 之正整數，且為滿足 $E+F+G+H \leq 10$ 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(1)

數。)

本發明之增強化學性正型光阻材料中紫外線吸收劑之添加量，以對基礎樹脂 100 重量份為 0 ~ 10 重量份以下，較佳為 0.5 ~ 10 重量份，更佳為 1 ~ 5 重量份。

本發明之含有 (A) 光酸產生劑與 (B) 具有式 (1) 所示取代基，且可因酸之作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂 (B) 之增強化學性光阻材料用於製造各種集積回路時，並未有特別之限定，例如可使用公知之蝕版印刷術進行。

於集積回路製造用基板 (Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機反射防止膜等) 上，以旋轉塗佈法、滾筒塗佈法、流體塗佈法、浸漬塗佈法、噴霧塗佈法、刮板塗佈法等適當之塗佈法以塗佈膜厚度為 0.1 ~ 2.0 μ m 之方式進行塗佈，於加熱板上進行 60 ~ 150 °C、1 ~ 10 分鐘，較佳為 80 ~ 120 °C、1 ~ 5 分鐘之預烤。隨後使用選自紫外線、遠紫外線、電子線、X 線、激元激光、 γ 線、同步加速放射線等光源，較佳為使用 300nm 以下之曝光波長為目的之圖型，經由特定之光罩以進行曝光。曝光量為約 1 ~ 200mJ/cm²，較佳為約 10 ~ 100mJ/cm² 下進行曝光。於加熱板上以 60 ~ 150 °C、1 ~ 5 分鐘，較佳為 80 ~ 120 °C、1 ~ 3 分鐘之後曝光烘烤 (PEB)。

其後，使用 0.1 ~ 5 %，較佳為使用 2 ~ 3 % 之四甲基銨氫氧化物 (TMAH) 等鹼水溶液之顯像液，以 0.1 ~ 3 分鐘，較佳為 0.5 ~ 2 分鐘之浸漬 (dip) 法、攪拌 (puddle

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

) 法、噴霧 (spray) 法等一般方法進行顯像，而於基板上形成標的之圖型。又，本發明材料，特別是高能量線中之 254 ~ 193nm 的遠紫外線、電子線、X 線、等離子雷射、 γ 線、同步加速放射線等皆可形成微細之圖型。又，超出上記範圍之上限與下限之情形時，則會有未能產生目的圖型之情形。

【實施例】

以下將以合成例與實施例、與比較例對本發明作具體之說明，但本發明並不受下記實施例所限定。

[合成實施例 1] 烯丙基苄基醚之合成

將 218g (2 莫耳) 之苄基醇與 224g (2 莫耳) 之 t-丁氧基鋰溶解於 870g 之四氫呋喃中，於室溫下攪拌，將 242g (2 莫耳) 之烯丙基溴化物於 60℃ 以上之情形下滴入其中。滴入結束後，於油浴中以 60℃ 加熱，並經 1 小時熟成。放冷至室溫後，加入 11.2g (0.1 莫耳) 之 t-丁氧基鋰，於室溫下攪拌，再滴入 12.1g (0.1 莫耳) 烯丙基溴化物，於油浴中以 60℃ 加熱，並經 1 小時熟成。於冰浴冷卻後，加入 550g 之水，並分層萃取有機層，將溶劑以減壓方式餾除，得 299g 之目的粗產物。

上述產物在無需精製下即可使用於下一反應。

[合成實施例 2] 苄基丙烯酸酯之合成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

將 299g 之上記粗產物與 300g 之二甲基磺氧化物、22.5g (0.2 莫耳) 之 t-丁氧基鋰於油浴中以 100 °C 加熱，並經 2 小時熟成。放冷後，加入 650g 之水與 600g 之 n-己烷，並分層萃取有機層。有機層再以 250g 之水予以洗淨，洗淨後將有機層由溶劑以減壓餾除之方式去除，得 300g 之油狀物。隨後再將油狀物以減壓蒸餾之方式製得 258g 之目的苧基丙烯醚。產率為 87% (2 階段)，氣體色層分析其純度為 99.4%。

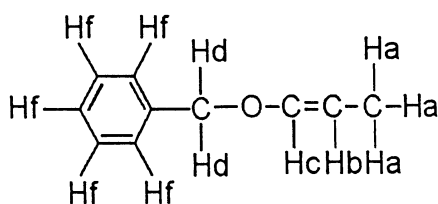
所得化合物之 $^1\text{H-NMR}$ ，IR，元素分析值係如下所示。

至室溫後，加入 11.2g (0.1 莫耳) 之 t-丁氧基鋰，於室溫下攪拌，並分層萃取有機層，再滴入 12.1g (0.1 莫耳) 烯丙基溴化物，於油浴中以 60 °C 加熱，並經 1 小時熟成。於冰浴冷卻後，加入 550g 之水，並分層萃取有機層，將溶劑以減壓方式餾除，得 299g 之目的粗產物。

上述產物無需再精製下即可使用於下一反應。

所得化合物之 $^1\text{H-NMR}$ 、IR、元素分析值係如下所示。

(核磁共振光譜： $^1\text{H-NMR}$ ： CDCl_3 (ppm))



A7
B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

Ha:1.64~1.67 多重項 3 H
Hb:4.45~4.51 多重項 1 H
Hc:6.03~6.05 多重項 1 H
Hd:4.82 一重項 2 H
Hf:7.30~7.42 多重項 5 H

(紅外線吸收光譜: IR (cm⁻¹))

3 0 8 9	3 0 6 4	3 0 3 4	2 9 7 1	2 9 1 9
2 8 6 8	1 8 0 9	1 7 2 8	1 6 6 8	1 5 8 7
1 4 9 7	1 4 5 4	1 4 0 4	1 3 7 5	1 3 5 6
1 2 9 0	1 2 7 2	1 2 5 5	1 2 0 7	1 1 2 4
1 0 9 3	1 0 7 4	1 0 2 8	9 8 5	9 5 7
9 0 8	7 3 2			

(元素分析值: C₁₀H₁₂O₁(%))

理論值	C 81.0	H 8.2
測定值	C 81.5	H 8.1

[合成實施例 3]聚(p-(1-苄氧基丙基)氧基苯乙烯/p-羥基
苯乙烯)

將 12g 之 p-聚羥基苯乙烯 (重量平均分子量 9,000, 分散度 1.05) 溶解於 48g 之四氫呋喃中, 並加入觸媒量之 p-甲
苯磺酸。於 10℃ 下加入 4.3g (0.029 莫耳) 之苄基丙烯
醚, 並攪拌 2 小時。將此反應混合物於水/異丙醇混合物中
晶析後, 再經過濾乾燥後得目的之聚合物。產量為 13.5g。

以 ¹H-NMR 分析結果, 得知 p-(1-苄氧基丙基)氧基苯

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (75)

乙 烯單位與 p-羥基苯 乙 烯單位之比值約為 22.5 : 77.5 。

重量平均分子量為 11,000 (GPC : 以聚苯 乙 烯換算)
， 分散度 (Mw/Mn) 1.10 。

[合成實施實施例 4] 3-分支聚 -p 羥基苯 乙 烯之合成

於 1L 之燒瓶中，加入作為溶劑之 500g 四氫呋喃、起始劑 之 0.01 莫耳 sec-丁基鋰。將此混合溶液於 -78 °C 下添加 40 g 之 p-tert-丁氧基苯 乙 烯，並於 30 分鐘之攪拌中使其進行聚合。此反應溶液係呈現紅色。隨後再添加可使其產生分支聚合物之 p-氯甲基苯 乙 烯 0.005 莫耳，並使其進行 5 分鐘之反應。此反應溶液係呈現紅色。隨後，再添加 20g 之 p-tert-丁氧基苯 乙 烯，於攪拌 30 分鐘間使其聚合。聚合停止反應係以添加 0.1 莫耳甲醇於反應溶液之方式進行。

隨後為欲精製聚合物而將反應混合物注入甲醇中，使所得聚合物沉澱後，使其分離乾燥後得 44g 之白色聚合物 (3 分支聚 p-tert-丁氧基苯 乙 烯) 。

隨後，為使其成為 3 分支聚 p-羥基苯 乙 烯，而將上記 44 g 之 3 分支之聚 p-tert-丁氧基苯 乙 烯溶解於 400ml 丙酮中，於 60 °C 下加入少量鹽酸攪拌 7 小時後，注入水中，使聚合物產生沉澱，於洗淨乾燥後得 25g 之白色聚合物。又，以 GPC 分析，由 ¹H-NMR 觀察並未發現 tert-丁基所產生之波峰，故確認得知所得之聚合物為分子量分布狹窄之 3 分支聚 p-羥基苯 乙 烯。

重量平均分子量為 8,500 (以 GPC 聚苯 乙 烯換算) ，分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 76)

散 度 (Mw/Mn) 1.10 。

[合 成 實 施 例 5] 3 分 支 聚 (p- (1-苄基氧丙基) 氧基苯乙 烯
/p-羥基苯乙 烯)

使用合成實施例 4 所合成之 3 分支聚 p-羥基苯乙 烯，依
實 施 例 3 相 同 方 法 將 1-苄基氧丙基部分取代。

[合 成 實 施 例 6] 9 分 支 聚 (p-羥基苯乙 烯) 之 合 成

於 2L 之燒瓶中，加入作為溶劑之 1,000ml 四氫呋喃、
起 始 劑 之 0.06 莫耳 sec-丁基鋰。將此混合溶液於 -78℃ 下添
加 60g 之 p-tert-丁氧基苯乙 烯，並於 30 分鐘之攪拌中使其
進 行 聚 合。此反應溶液係呈現紅色。隨後再添加可使其產
生 3 分 支 聚 合 物 之 p-氯甲基苯乙 烯 0.03 莫耳，並使其進行 5
分 鐘 之 反 應。添加 30g 之 p-tert-丁氧基苯乙 烯，並於 30 分
鐘 之 攪 拌 中 使 其 進 行 聚 合。此反應溶液係呈現紅色。隨後
， 再 添 加 可 使 其 產 生 5 分 支 聚 合 物 之 p-氯甲基苯乙 烯 0.015
莫 耳，並使其進行 5 分鐘之反應。再添加 15g 之 p-tert-丁氧
基 苯 乙 烯 於 反 應 溶 液 中，並於 30 分鐘之攪拌中使其進行聚
合。此反應溶液係呈現紅色。隨後，再添加可使其產生 9
分 支 聚 合 物 之 p-氯甲基苯乙 烯 0.0075 莫耳，並使其進行 5
分 鐘 之 反 應。再添加 7.5g 之 p-tert-丁氧基苯乙 烯，並於 30
分 鐘 之 攪 拌 中 使 其 進 行 聚 合。此反應溶液係呈現紅色。聚
合 停 止 反 應 係 以 添 加 0.1 莫耳碳酸氣體於反應溶液之方式進
行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

隨後為欲精製聚合物而將反應混合物注入甲醇中，使所得聚合物沉澱後，將其分離乾燥後得 99g 之白色聚合物（9 分支聚 p-tert-丁氧基苯乙烯）。

隨後，為使其成為 9 分支聚 p-羥基苯乙烯，而將上記 99 g 之 9 分支之聚 p-tert-丁氧基苯乙烯溶解於 1,000ml 丙酮中，於 60℃ 下加入少量鹽酸攪拌 7 小時後，注入水中，使聚合物產生沉澱，於洗淨乾燥後得 66g 之白色聚合物。又，以 GPC 分析，由 ¹H-NMR 觀察並未發現 tert-丁基所產生之波峰，故確認得知所得之聚合物為分子量分布狹窄之 9 分支聚 p-羥基苯乙烯。

重量平均分子量為 11,000（以 GPC 聚苯乙烯換算），分散度（Mw/Mn）1.25。

[合成實施例 7] 9 分支聚（p-（1-苄基氧丙基）氧基苯乙烯 / p-羥基苯乙烯）

使用合成實施例 6 所合成之 9 分支聚 p-羥基苯乙烯，依實施例 3 相同方法將 1-苄基氧丙基部分取代。

[實施例、比較例]

製作表 1 至 3 所示之光阻材料。其中，表 1 至 3 所列舉之光阻組成物的成分係如下所示。

聚合物 A：聚 p-羥基苯乙烯之羥基受 1-苄基氧丙基 23 莫耳% 所保護，重量平均分子量為 11,000 之聚合物。

聚合物 B：聚 p-羥基苯乙烯之羥基係分別受 1-苄基氧

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(78)

丙基 10 莫耳%、tert-丁氧羰基 10 莫耳% 所保護，重量平均分子量為 11,000 之聚合物。

聚合物 C：9 分支聚 p-羥基苯乙烯之羥基係分別受 1-苄基氧丙基 15 莫耳%、tert-丁氧羰基 5 莫耳% 所保護，重量平均分子量為 14,000 之聚合物。

聚合物 D：聚 p-羥基苯乙烯之羥基係受 1-苄基氧丙基 20 莫耳% 所保護，且受 1,2-丙二醇二乙基醚以 1 莫耳% 交聯，重量平均分子量為 13,000 之聚合物。

聚合物 E：3 分支聚 p-羥基苯乙烯之羥基係受 1-苄基氧丙基 20 莫耳% 所保護，重量平均分子量為 11,000 之聚合物。

聚合物 F：聚 p-羥基苯乙烯之羥基係受 1-苄基氧丙基 22 莫耳% 所保護，重量平均分子量為 12,000 之聚合物。

聚合物 G：聚 p-羥基苯乙烯之羥基係受 1-苄基氧丙基 20 莫耳% 所保護，且受 1,4-丁二醇二乙基醚以 1 莫耳% 交聯，重量平均分子量為 13,000 之聚合物。

聚合物 H：p-羥基苯乙烯與 1-乙基環戊基甲基丙烯酸酯之共聚物，其組成物（莫耳比）為 90：10，且 p-羥基苯乙烯之羥基係受 1-苄基氧丙基 15 莫耳% 所保護，重量平均分子量為 12,000 之聚合物。

聚合物 I：p-羥基苯乙烯與 tert-丁基丙烯酸酯之共聚物，其組成物（莫耳比）為 80：20，且 p-羥基苯乙烯之羥基係受 1-苄基氧丙基 10 莫耳% 所保護，重量平均分子量為 12,000 之聚合物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

後

五、發明說明 (79)

聚合物 J：於上記聚合物 I 之組成中，尚含有 5 重量 % 苯乙烯之重量平均分子量為 12,000 之聚合物。

聚合物 K：p-羥基苯乙烯與 1-乙基環戊甲基丙烯酸酯之共聚物，其組成物（莫耳比）為 90：10，且 p-羥基苯乙烯之羥基係受 1-苄基氧丙基 10 莫耳 % 所保護，且受 1,4-丁二醇二乙基醚以 2 莫耳 % 交聯，重量平均分子量為 13,000 之聚合物。

聚合物 L：聚 p-羥基苯乙烯之羥基係受 1-乙氧丙基 25 莫耳 % 所保護，且受 1,2-丙二醇二乙基醚以 3 莫耳 % 交聯，重量平均分子量為 13,000 之聚合物。

聚合物 M：聚 p-羥基苯乙烯之羥基係受 1-乙氧乙基 15 莫耳 %、tert-丁氧羰基 15 莫耳 % 所保護，重量平均分子量為 12,000 之聚合物。

聚合物 N：p-羥基苯乙烯與 1-乙基環戊甲基丙烯酸酯之共聚物，其組成物（莫耳比）為 70：30，重量平均分子量為 11,000 之聚合物。

PAG1：三苯基銻 4-甲苯磺酸酯

PAG2：（4-丁氧基苯基）二苯基銻-10-苄烷磺酸酯

PAG3：雙（4-丁基苯基）碘鎗-10-苄烷磺酸酯

PAG4：三苯基銻-4-（4-甲苯磺醯氧基）苯磺酸酯

PAG5：三（4-丁氧基苯基）銻九氟丁烷磺酸酯

PAG6：N-（10-苄烷磺醯基）氧基-1,9-萘二羧酸醯亞

胺

PAG7：雙（環己基磺醯基）二偶氮甲烷

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明⁽⁸⁰⁾

PAG8：雙(tert-丁基磺醯基)二偶氮甲烷

PAG9：雙(2,4-二甲基苯基磺醯基)二偶氮甲烷

鹼性化合物A：三乙醇胺

鹼性化合物B：三(2-(乙氧基)乙基)胺

有機酸衍生物A：4,4'-雙(4'-羥基苯基)戊酸

有機酸衍生物B：水楊酸

界面活性劑A：FC-430(住友3M公司製)

界面活性劑B：砂氟隆S-381(旭硝子公司製)

紫外線吸收劑A：9,10-二甲基蒽

溶劑A：丙二醇甲基醚乙酸酯

溶劑B：乳酸酯

將所得光阻材料使用 $0.2\ \mu\text{m}$ 鐵氟隆製過濾器過濾後，將此光阻液以旋轉塗覆之方式塗佈於塗佈有800埃之有機反射防止膜(伯力科學公司製，DUV-44)的晶圓上，厚度為 $0.6\ \mu\text{m}$ 。

其次，將此晶圓於 $100\ ^\circ\text{C}$ 之加熱板上進行90秒之烘烤。隨後使用激元激光加速器(尼康公司製，NSR202A NA=0.6)通過2/3輪帶照明型進行曝光，經 $110\ ^\circ\text{C}$ 、90秒之烘烤(PEB：post exposure back)，再將其置於2.38%之四甲基銨氫氧化物之水溶液進行顯影，即得具有正型圖型(實施例1至24，比較例1至3)。

所得光阻圖型係依下記方法進行評估。

光阻圖型之評估方法：

五、發明說明⁽⁸¹⁾

首先將 $0.15\ \mu\text{m}$ 之空間線路線之上部與底層之解像為 1 : 1 之曝光量為最適當之曝光量 (感度: E_{op}) , 其次將此曝光量所分離之空間線路之最小線幅 (μm) 作為評估光阻材料之解像度。又, 解像所得光阻圖型之形狀, 係使用掃描型電子顯微鏡觀察光阻圖型之截面形狀以進行評估。焦點有所偏移時, 光阻圖型之形狀亦可保持矩形, 並測定光阻圖型之膜厚可保持 8 成的有效焦點深度之深度 (Depth of Focus) 。

又, 光阻之 PED 安定性, 係經最適當曝光量曝光後, 放置 24 小時進行 PEB (post exposure bake) 後, 評估其線寬之變動值。此變動值越少時則安定性越佳。

光阻圖型之評估結果係如表 4 所示。

圖型以外之評估方法:

對光阻材料於混合溶劑中之溶解性係以目視及過濾時之阻塞度進行判斷。

有關塗佈性係以目視方式觀察其是否有塗覆之波紋, 並使用膜厚計 (東京電子公司製, 克靈頓 馬克 8) 測定同一晶圓上不同處之膜厚與原厚度 ($0.6\ \mu\text{m}$) 之誤差為 0.5 % 以內 ($0.003\ \mu\text{m}$ 以內) 為佳, 低於 1 % 以內時為略差, 超過 1 % 時則為不佳。

保存安定性係由經時變化中已異物之析出或感度之變化方式進行評估。異物之判斷係於最長 100 日間, 經由顆粒計數器 (麗陽公司製, KL-20A) 計算出光阻溶液 1ml 中

五、發明說明(82)

所含 $0.3 \mu m$ 以上之粒子數為 5 個以下，或製造後感度（上述之 E_{op} ）之經時性變化之變動率為 5% 以內為佳，超過此數目以上時則為不佳。

顯影後於圖型上所出現之異物係使用掃描顯微鏡（TDSEM：日立製作所製，S-7280H）判斷，以 $100 \mu m^2$ 內目視所得之異物數為 10 個以下時為良好，11 個以上至 15 個以下時為略差，16 個以上為不佳之方式評估。

光阻剝離後之異物係使用表面掃描計（丹可公司製，表面掃描計 6220）進行判斷。將未經圖型曝光而進行全面曝光之光阻晶圓依一般之步驟處理，使用 2.38% 之四甲基銨氫氧化物水溶液進行顯影，並進行光阻之剝離（僅對曝光部分之光阻進行剝離）。觀察光阻剝離後之 8 英吋晶圓上之 $0.20 \mu m$ 以上之異物為 100 個以下時為佳，101 個以上，150 個以下時為略差，151 個以上時則為不佳。

以上結果如表 5 所示。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (83)

表 1

組成(重量份)	實施 例 1	實施 例 2	實施 例 3	實施 例 4	實施 例 5	實施 例 6	實施 例 7	實施 例 8	實施 例 9	實施 例 10	實施 例 11	實施 例 12
聚合物 A	80											
聚合物 B		80										
聚合物 C			80									
聚合物 D				80								
聚合物 E					80							
聚合物 F						80						
聚合物 G							80					
聚合物 H								80		40		
聚合物 I									80			
聚合物 J										40		
聚合物 K											80	
聚合物 L												40
聚合物 M												
聚合物 N												
PAG1						2						
PAG2		2		2	2		2	2				
PAG3									2	1	2	2
PAG4							2	2	2			
PAG5						1				1		
PAG6					2							2
PAG7	2		2									
PAG8		1										
PAG9	1.5		1	1							1	
溶解阻礙劑												
鹼性化合物 A	0.3		0.3	0.3	0.3	0.3	0.15				0.3	0.3
鹼性化合物 B		0.3					0.15	0.3	0.3	0.3		
有機酸衍生物 A	1	1	1	1	1						1	1
有機酸衍生物 B						1	1	1	1	1		
界面活性劑 A	0.25	0.25	0.25							0.25	0.25	0.25
界面活性劑 B				0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25			
紫外線吸收劑												
溶劑 A	385	280	385	280	280	280	280	280	280	280	280	280
溶劑 B		105		105	105	105	105	105	105	105	105	105

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

A7
B7

五、發明說明(84)

表 2

組成(重量份)	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施 例 18	實施 例 19	實施 例 20	實施 例 21	實施 例 22	實施 例 23	實施 例 24
聚合物 A	40		40		60							
聚合物 B	20										75	
聚合物 C	20					40						80
聚合物 D		40	40	60		40						
聚合物 E							40					
聚合物 F												
聚合物 G		40					40					
聚合物 H								60	40			
聚合物 I								20				
聚合物 J												
聚合物 K									40	60		
聚合物 L					20							
聚合物 M				20								
聚合物 N												
PAG1				2						20		
PAG2		2	2			2						
PAG3							2	1	2	2	2	1
PAG4						2	2				2	
PAG5				1				1				1
PAG6			2							2		
PAG7	2.5				1.5							
PAG8					0.5							
PAG9	1.5	1			1				1			
溶解阻礙劑											5	
鹼性化合物 A	0.15			0.3	0.3	0.3						
鹼性化合物 B	0.15	0.3	0.3				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
有機酸衍生物 A	1	1	1				1				1	1
有機酸衍生物 B			1	1	1	1		1	1	1		
界面活性劑 A	0.25			0.25		0.25	0.25			0.25	0.25	0.25
界面活性劑 B		0.25	0.25		0.25			0.25	0.25			
紫外線吸收劑												0.5
溶劑 A	385	280	280	280	385	280	280	280	280	280	280	280
溶劑 B		105	105	105		105	105	105	105	105	105	105

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(85)

表 3

組成(重量份)	比較例 1	比較例 2	比較例 3
聚合物 L	80		
聚合物 M		80	
聚合物 N			80
PAG1			
PAG2			
PAG3			
PAG4			
PAG5			
PAG6			
PAG7			
PAG8	2	2	
PAG9			2
溶解阻礙劑			
鹼性化合物 A	0.3		
鹼性化合物 B		0.3	0.3
有機酸衍生物 A	1	1	1
有機酸衍生物 B			
界面活性劑 A	0.25	0.25	
界面活性劑 B			0.25
紫外線吸收劑			
溶劑 A	280	385	280
溶劑 B	105		105

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(86)

表 4

	感度 (mj/cm ²)	解像度 (μ m)	外觀形 狀	0.15 μ m 之 DIF(μ m)	外觀形狀 *	24 時間後之 PED 的尺寸安定 性(nm)
實施例 1	26	0.14	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 2	30	0.14	矩形	1.0	矩形	-5
實施例 3	27	0.14	矩形	1.0	矩形	-8
實施例 4	25	0.14	矩形	1.0	矩形	-8
實施例 5	27	0.14	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 6	30	0.15	矩形	1.0	矩形	-6
實施例 7	28	0.14	矩形	1.0	矩形	-8
實施例 8	27	0.14	矩形	1.0	矩形	-12
實施例 9	32	0.14	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 10	30	0.14	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 11	28	0.14	矩形	1.0	矩形	-8
實施例 12	27	0.14	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 13	27	0.14	矩形	1.0	矩形	-8
實施例 14	26	0.14	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 15	26	0.14	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 16	26	0.15	矩形	1.0	矩形	-8
實施例 17	28	0.14	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 18	27	0.14	矩形	1.0	矩形	-8
實施例 19	27	0.14	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 20	28	0.14	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 21	26	0.14	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 22	28	0.14	矩形	1.0	矩形	-10
實施例 23	27	0.14	矩形	1.0	矩形	-8
實施例 24	26	0.14	矩形	1.0	矩形	-8
比較例 1	23	0.15	略呈圓 頭形	0.6	圓頭形	-10
比較例 2	27	0.15	圓頭形	0.6	圓頭形	-8
比較例 3	27	0.15	順向突 起	0.6	順向突起	-10

* 0.15 μ m 之 DOF 測定時,焦點係為向負側偏移-0.4 μ m 時之圖型形狀

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(87)

表 5

	溶解性	塗布性	保存安定性(100日)	顯像時之異物
實施例 1	良好	良好	良好	良好
實施例 2	良好	良好	良好	良好
實施例 3	良好	良好	良好	良好
實施例 4	良好	良好	良好	良好
實施例 5	良好	良好	良好	良好
實施例 6	良好	良好	良好	良好
實施例 7	良好	良好	良好	良好
實施例 8	良好	良好	良好	良好
實施例 9	良好	良好	良好	良好
實施例 10	良好	良好	良好	良好
實施例 11	良好	良好	良好	良好
實施例 12	良好	良好	良好	良好
實施例 13	良好	良好	良好	良好
實施例 14	良好	良好	良好	良好
實施例 15	良好	良好	良好	良好
實施例 16	良好	良好	良好	良好
實施例 17	良好	良好	良好	良好
實施例 18	良好	良好	良好	良好
實施例 19	良好	良好	良好	良好
實施例 20	良好	良好	良好	良好
實施例 21	良好	良好	良好	良好
實施例 22	良好	良好	良好	良好
實施例 23	良好	良好	良好	良好
實施例 24	良好	良好	良好	良好
比較例 1	良好	良好	30 日<(感度有變化)	良好
比較例 2	良好	略差	30 日<(感度有變化)	略差
比較例 3	良好	良好	良好	不佳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明⁽⁸⁸⁾)

【 發明之效果 】

本發明之增強化學性正型光阻材料，以具有式（1）所示取代基，故具有優良的解像性，且 PED 在經過長時間後其線寬變動、形狀劣化之情形亦極少，塗佈後、顯影後、剝離後之異物亦較少，顯影後亦具有極佳之圖型外觀。此外，即使焦點有所偏離時，亦可保持矩形性使圖型外觀之膜衰減減少，而具有優良之焦點寬限度，故適合微細加工與各種蝕刻印刷，特別是在遠紫外線蝕版印刷上可發揮出極大之作用。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

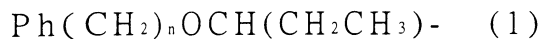
訂

四、中文發明摘要（發明之名稱： 增強化學性正型光阻材料)

一種增強化學性正型光阻材料，其係含有

(A) 光酸產生劑

(B) 具有下記式 (1) 所示取代基，且可因酸之作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂。



(式中，Ph 為苯基，n 為 1 或 2)

本發明之增強化學性正型光阻材料，因具有式 (1) 所示取代基，故具有優良之解像性，即使經過長時間 PED 時亦僅會產生極少之線寬變動、形狀劣化等現象，於塗布後、顯像後、剝離後之異物亦極少，顯像後之圖型外觀亦極為優良。又，即使焦點有所偏差時亦可保持其矩形性、降低圖型外觀之膜衰減且具有優良之焦點寬限度，故極適合微細加工等各種蝕刻加工，特別是於遠紫外線蝕刻印刷術中可發揮出極大之威力。

英文發明摘要（發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

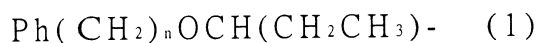
線

六、申請專利範圍

1、一種增強化學性正型光阻材料，其係含有

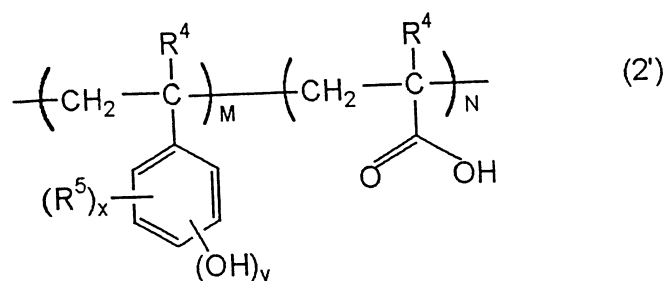
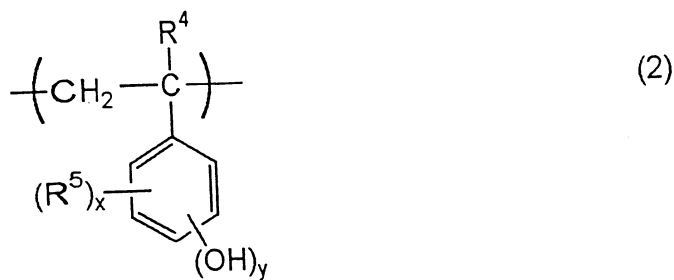
(A) 光酸產生劑，

(B) 具有下記式(1)所示取代基，且可因酸之作用使其對鹼顯像液之溶解性產生變化的樹脂；



(式中，Ph為苯基，n為1或2)。

2、如申請專利範圍第1項之增強化學性正型光阻材料，其中，(B)成分之樹脂係為具有下記單位(2)或(2')之鹼可溶性樹脂的苯酚性羥基及/或羧基之氫原子的一部份或全部受上記式(1)所示取代基所保護之樹脂；



(式中，R⁴為氫原子或甲基，R⁵為碳數1至8之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，x為0或正整數，y為正整數，且為滿

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

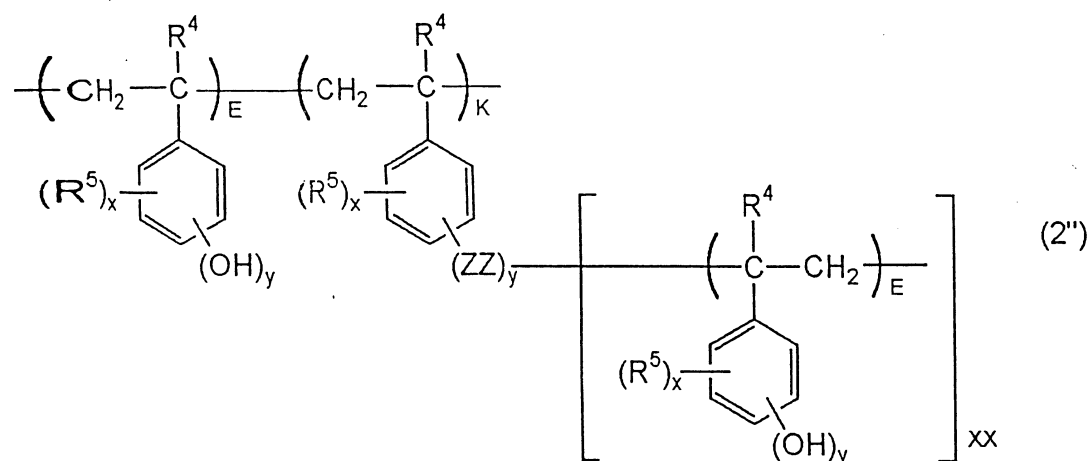
訂

線

六、申請專利範圍

足 $x+y \leq 5$ 之數， M 、 N 為正整數，且為滿足 $0 < N/(M+N) \leq 0.5$ 之數。

3、如申請專利範圍第 1 項之增強化學性正型光阻材料，其中，(B) 成分之樹脂係為具有下記單位 (2'') 之支鏈型鹼可溶性樹脂的苯酚性羥基之氫原子的一部份或全部受上記式 (1) 所示取代基所保護之樹脂；



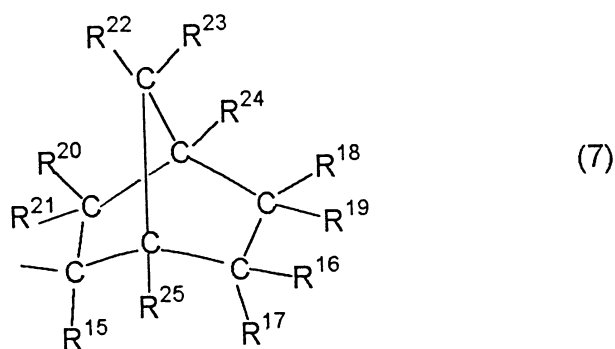
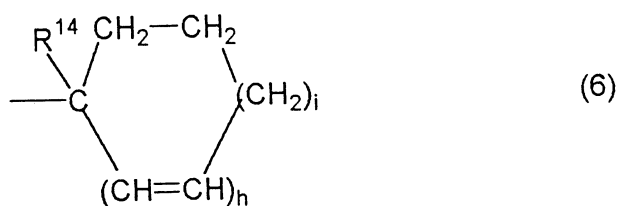
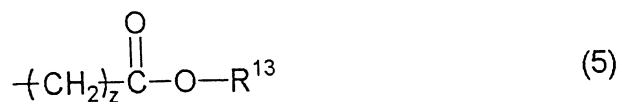
(式中，ZZ 為由 CH_2 、 $\text{CH}(\text{OH})$ 、 $\text{CR}^5(\text{OH})$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}(\text{OR}^5)(\text{OH})$ 群中所選出之 2 價有機基，或 $-\text{C}(\text{OH})=$ 所示之 3 價有機基， E 可為各自相同或不同之正整數， K 為正整數，且為滿足 $K/(K+E)=0.001$ 至 0.1 之數， XX 為 1 或 2， R^4 、 R^5 、 x 、 y 具有與上記內容相同之意義)。

4、如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之增強化學性正型光阻材料，其中，(B) 成分之樹脂為可再含有酸不穩定基之樹脂。

5、如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之增強化學性

六、申請專利範圍

正型光阻材料，其中，（B）成分之樹脂為可再含有選自下記式（4）至（7）所示之基、碳數4至20之三級烷基、各烷基各自為碳數1至6之三烷基矽烷基、碳數4至20之羰烷基等酸不穩定基的樹脂；



（式中， R^{10} 、 R^{11} 為氫原子或碳數1至18之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基， R^{12} 為碳數1至18之可含有氧原子等雜原子之1價烴基， R^{10} 與 R^{11} 、 R^{10} 與 R^{12} 、 R^{11} 與 R^{12} 可形成環，形成環時， R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 各自為碳數1至18之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基；

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

六、申請專利範圍

R^{13} 為碳數 4 至 20 之三級烷基、各烷基為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之羧烷基或上記式 (4) 所示之基， z 為 0 至 6 之整數；

R^{14} 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或為碳數 6 至 20 之可被取代之芳基， h 為 0 或 1， i 為 0、1、2、3 中任一者，且為滿足 $2h+i=2$ 或 3 之數；

R^{15} 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或碳數 6 至 20 之可被取代之芳基， R^{16} 至 R^{25} 各自獨立為氫原子或碳數 1 至 15 之可含有雜原子之 1 價烴基， R^{16} 至 R^{25} 可相互形成環，此時，其為碳數 1 至 15 之可含有雜原子的 2 價烴基；又， R^{16} 至 R^{25} 中，相鄰接之碳原子間可直接鍵結，或形成雙鍵）。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線