

公告本

申請日期	86. 9. 2
案 號	86112586
類 別	G03F 7/38 7/51

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

497011

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	用於高敏度的高解析度 i 線光阻之烷基磺醯肟
	英 文	<u>Alkylsulfonyloximes for high-resolution i-line photoresists of high sensitivity</u>
二、發明 創作人	姓 名	1.庫特迪特里克 3.山戶仁志 2.馬丁昆士 4.克利斯多夫得累歐
	國 籍	1.瑞士 3.日本 2.德國 4.德國
	住、居所	1.瑞士 1700 費伯格珍-馬琳慕西大道 6 號 2.德國 79588 艾弗瑞根-教堂, 巴斯勒街 13/5 3.日本 665 兵庫縣寶塚中山五月台 5-2-22-201 4.德國 79238 艾恩教堂, 卡佩勒琳 30 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞士 4057 巴賓爾城, 克律貝街 141 號
	代 表 人 姓 名	1.恩斯特.阿特黑爾 2.漢斯-培特.威特林

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：

瑞士 國(地區) 申請專利，申請日期：1996.09.02 案號：2147/96，☒有 ☐無主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(2)

共聚物，也為習知者，在 E P - A - 0 2 4 1 4 2 3 中有揭示。依照此參考文獻，200至600nm的輻射可用於使光阻曝光。然而，這些光阻的缺點是解析度和敏度從來不會同時令人感到滿意。在經過汞i線範圍輻射之下曝光的情況更是如此，i線的波長為365nm，經常用於光阻薄膜的影像樣態曝光，這是因為用於製造具備高敏度的這些波長的光的汞中壓及汞高壓燈為昂貴的照射源。

在 Masamitsu Shirai 及 Masahiro Tsunooka 所著 "Photochemistry of Imino Sulfonate Compounds and Their Application to Chemically Amplified Resists" 文獻以及 Photopolymer Science and Technology, Vol. 3(3), 1990, p.301-304 當中，也揭示以肟磺酸酯作為酸產生劑以及聚(對-三級丁氧基羰基氧基苯乙烯)作為酸敏性成份為基礎的化學放大光阻組成物。苯乙烯成份分解，被酸產生劑經照射曝光所產生酸所催化，而形成聚(對-經基苯乙烯)。此造成曝光區域在鹼性顯影劑中變為可溶解，所以用此類顯影劑可以得到正影像。所述的肟磺酸酯在紫外線/可見光(UV/VIS)光譜中約250奈米有最大吸收，但是在波長為313奈米及更高波長中的光照吸收低。如此只發現組成物對313奈米輻射為低敏性。

GB - A 2 3 0 6 9 5 8 敘述使用肟磺酸酯作為光敏性酸產生劑，其特別適合用於波長高於390奈米的光。

五、發明說明(3)

然而，使用這些起始劑所得到的光阻配方的解析度和敏度並不能令人感到滿意。

據上所述，仍然需要反應性潛在酸產生劑，此酸產生劑在熱及化學上很穩定，經過光的活化之後，特別是具備汞 i 線波長（365 奈米）的照射之後，可作為不同酸－催化反應，例如聚縮合反應，酸－催化解聚反應，酸－催化親電性取代反應或酸－催化除去保護基等，之觸媒。特別是需要一種酸產生劑，此酸產生劑可被光活化，使用後會使系統有較高的敏度和較優良的解析度，具備改善的性質，例如光阻輪廓外形和側壁陡度。再者，需要曝光會被轉換成酸且可作為光阻配方中的溶解抑制劑的化合物。

U S 5 6 2 7 0 1 1 揭示一種膦磷酸酯化合物在高敏度的高解析度 i 線光阻的應用。然而，此公報只提到可以產生芳香系磷酸的膦磷酸酯化合物。令人感到驚訝的是，頃發現當藉由光化學方式產生烷基磷酸時，會得到優良敏度、解析度和具備優良光阻輪廓的光阻。

在其它不含任何磷酸基的膦之中，U S 4 4 5 1 2 8 6 揭示甲基膦醯氧基亞胺苄基氰化物、甲基膦醯氧基亞胺萘基氰化物和甲基膦醯氧基亞胺－3－硫代苄基氰化物等化合物與乙醯替氯苯胺化合物的組合，作為植物保護基。

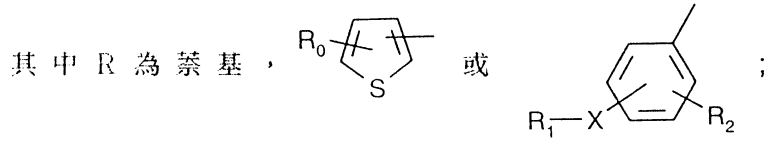
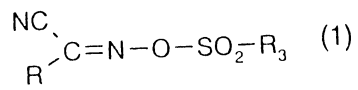
本發明提供具備優良解析度及優良敏度的光阻組成物。這些性質特別是在光阻組成物曝光於波長約為 365 奈米之汞 i 線範圍內時可看到。

五、發明說明 (4)

令人感到驚訝的是，在使用以下式 I 的肟烷基磺酸酯可以達到優良的解析度和出色的敏度，肟烷基磺酸酯係針對分子的發色部份予以特別選擇而作為可在水性鹼性媒介中顯影的化學放大光阻組成物中的光酸產生劑。此適用於含有酸敏性成份的相對應負光阻及正光阻，該成份進行酸催化學反應，而改變組成物在水性鹼性顯影劑中的溶解度。

據上所述，本發明係關於可被光活化的組成物，其包括

- (a) 至少一種化合物，可被酸作用交聯和 / 或
- (b) 至少一種化合物，在酸作用之下改變其溶解度，和
- (c) 作為光起始劑的至少一種式 1 化合物



- R₀ 為 R₁ - X 或 R₂ ；
- X 為直接鍵或氧原子 ；
- R₁ 為氫，未經取代或經苯基、OH 或 (C₁ - C₄) 烷氧基取代的或可被 - O - 原子間斷的 (C₁ - C₄) 烷基，或 R₁ 為未經取代或經選自包括氫，溴，(C₁ -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(5)

C₄) 烷基和 (C₁ - C₄) 烷氧基的組群取代的苯基；

R₂ 為氫或 (C₁ - C₄) 烷基；和

R₃ 為直鏈或支鏈 (C₁ - C₁₂) 烷基，其未經取代或經一或多個鹵原子取代，或為苯基 - (C₁ - C₂) 烷基或坎培基 (campheryl)；此組成物除了成份 (c) 以外，可含有其它光起始劑、敏化劑和 / 或添加劑。

本發明也關於式 1 化合物在對波長高達 390 奈米之照射敏感的光阻劑中作為光敏性酸產生劑的應用。

本發明更關於一種可在鹼性媒介中顯影的化學放大光阻，其對 340 至 390 奈米範圍的照射敏感，光阻係以作為光敏性酸產生劑的肪烷基磺酸酯為基礎，並含有如上所述式 1 化合物作為肪烷基磺酸酯。

依據本發明，可能使用式 1 的肪烷基磺酸酯的異構物形式（順式 - 反式異構物，也就是習知的 E / Z - 或順式 / 反式異構物）的混合物。

本發明的目的特別是提供包括式 1 化合物的光阻。這些光阻包括可在鹼性媒介中顯影且對 340 至 390 奈米範圍的照射敏感的化學放大、正光阻，此光阻係以作為光敏性酸產生劑的肪烷基磺酸酯為基礎，並含有如上所述式 1 化合物作為肪烷基磺酸酯，其中 X，R，R₀，R₁，R₂ 和 R₃ 也具備上述定義。

本發明的另一具體實施例係關於可在鹼性媒介中顯影且對 340 至 390 奈米範圍的照射敏感的化學放大、負

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

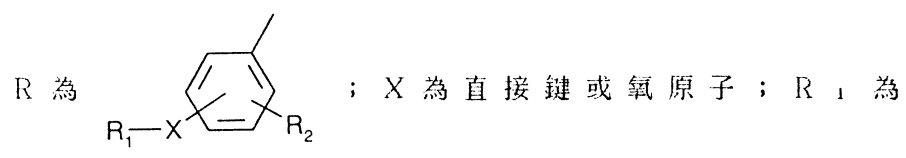
訂

五、發明說明 (6)

光阻，此光阻係以作為光敏性酸產生劑的肪烷基磺酸酯為基礎，並含有如上所述式 1 化合物作為肪烷基磺酸酯，其中 R ， R_0 ， R_3 和 X 也具備上述定義， R_1 為氫， $(C_1 - C_4)$ 烷基或未經取代或經選自包括氯，溴， $(C_1 - C_4)$ 烷基和 $(C_1 - C_4)$ 烷氧基的組群取代的苯基； R_2 為氫或 $(C_1 - C_4)$ 烷基。

本發明光阻的兩種具體實施例能夠很快地解析次微米範圍尺寸的結構單元，典型為尺寸低至 0.3 微米的結構，所使用的輻射約為 340 至 390 奈米。顯影之後殘留在基材上的結構表現非常優良的側壁陡度。光阻更對給予的照射具備優越石印術敏度。此特色特別令人感到意外，因選定作為酸產生劑的肪烷基磺酸酯甚少吸收此波長輻射。新穎的光阻因此在石印術性質方面符合深 UV 光阻，但是其優點是其作業輻射範圍為近 UV 範圍，技術上可以非常容地進行曝光。

光阻較佳包括式 1 化合物，其中



$(C_1 - C_4)$ 烷基或苯基； R_3 為直鏈或支鏈的 $(C_1 - C_{12})$ 烷基，其未經取代或經一或多個鹵原子取代。

本發明也關於式 1 化合物作為可在酸作用下交聯的化合物的起始劑的應用或／和作為在酸作用下改變其溶解度

經濟部中央標準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)

裝

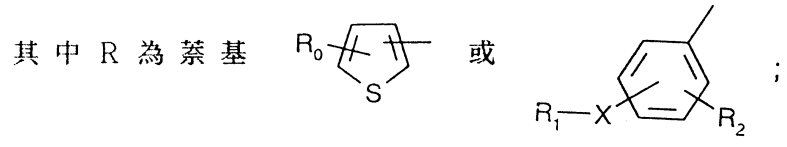
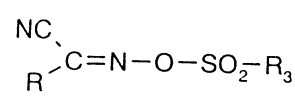
訂

線

五、發明說明 (7)

的化合物的溶解抑制劑，其中照射係以，例如，影像樣態進行。

一些式 1 化合物為新穎的。據上所述，本發明也關於式 1 a 化合物



R₀ 為 R₁ - X 或 R₂ ；

X 為直接鍵，氧原子或硫原子；

R₁ 為氫，(C₁ - C₄) 烷基或未經取代或經選自包括氯，溴，(C₁ - C₄) 烷基和 (C₁ - C₄) 烷氧基的組群取代的苯基；

R₂ 為氫或 (C₁ - C₄) 烷基；和

R₃ 為直鏈或支鏈 (C₁ - C₁₂) 烷基，其未經取代或經一或多個鹵原子取代；

如果 R₃ 為甲基，R 不為萘基，苯基或 3 - 噻吩基。

定義為 (C₁ - C₄) 烷基的 R₁ 和 R₂ 個自獨立為甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，二級丁基或三級丁基。

定義為直鏈或支鏈的 (C₁ - C₁₂) 烷基的 R₃ 典型為甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，二級丁基，三級丁基，正辛基或正十二基。如果 (C₁ -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

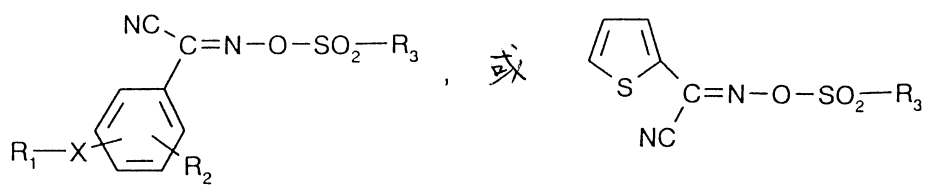
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (8)

C₁₋₂) 烷基 R₃ 為鹵素所取代，則其為，例如氯甲基，三氯甲基，3-氯丙基，三氟甲基或衍生自所述烷基的完全氟化基。經一或多個鹵素取代，例如經一至三個或二個鹵素，較佳經一至三個鹵素取代。

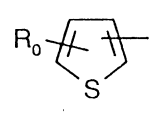
本發明較佳的光阻、印刷板、濾色器或影像記錄材料系統包括下式的肟烷基磺酸酯化合物



其中 X 為直鏈鍵或氧原子，R₁ 為氫，苯基或 (C₁ - C₄) 烷基，R₂ 為氫或 (C₁ - C₄) 烷基，R₃ 為直鏈或支鏈 (C₁ - C₃) 烷基，三氯甲基或三氟甲基。

這些光阻當中，特佳者為其中 X 為直鏈鍵或氧原子，R₁ 為 (C₁ - C₄) 烷基，較佳為甲基或乙基，或苯基，R₂ 為氫或甲基的肟磺酸酯化合物。特佳者為 X 為直接鍵或氧，R₁ 為甲基，R₂ 為氫原子或甲基，R₃ 為 CH₃，CCl₃ 或 CF₃ 基。

較佳也為以作為酸產生劑的式 1 化合物為基礎的光阻

，其中 R 為 ，R₀ 為氫，R₃ 為未經取代或經一或多個鹵原子取代的直鏈或支鏈 (C₁ - C₁₂) 烷基。

經濟部中央標準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)

裝

訂

錄

五、發明說明(9)

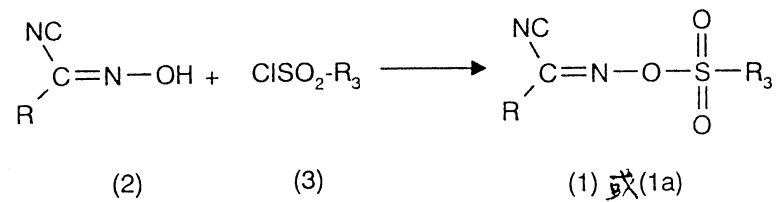
較佳的化合物為那些式 1 a 化合物，其中 X 為直鏈或氧原子，R₁ 為氫或 (C₁ - C₄) 烷基，R₃ 為未經取代或經一或多個鹵原子取代的直鏈或支鏈的 (C₁ - C₈) 烷基或 CCl₃ 或 CF₃。

特佳的化合物為 α - (甲基磺醯氧基亞胺基) - 4 - 甲氧基苄基氰化物，α - (甲基磺醯氧基亞胺基) - 3 - 甲氧基苄基氰化物)，α - (甲基磺醯氧基亞胺基) - 4 - 甲基苄基氰化物，α - (甲基磺醯氧基亞胺基) - 3，4 - 二甲基苄基氰化物，α - (甲基磺醯氧基亞胺基) 噻吩 - 3 - 乙腈，α - (甲基磺醯氧基亞胺基) 噻吩 - 2 - 乙腈，α - (異丙基磺醯氧基亞胺基) 噻吩 - 2 - 乙腈，α - (丁基磺醯氧基亞胺基) 噻吩 - 2 - 乙腈，α - (十二基磺醯氧基亞胺基) 噻吩 - 2 - 乙腈，α - (十二基磺醯氧基亞胺基) 噻吩 - 2 - 乙腈，α - (3 - 氯丙基磺醯氧基亞胺基) 噻吩 - 2 - 乙腈，α - (三氟甲基磺醯氧基亞胺基) 噻吩 - 2 - 乙腈，α - (辛基磺醯氧基亞胺基) - 4 - 甲氧基苄基氰化物，α - (3 - 氯丙基磺醯氧基亞胺基) - 4 - 甲氧基苄基氰化物。異構物形式 (順式 - 反式異構物，也稱為 E / Z - 或順式 / 反式異構物) 的混合物也具新穎性。

新穎的式 1 或 1 a 的肪烷基磺酸酯可由文獻中所述方法加以製造，例如使合適的自由態式 2 肪與式 3 的烷基磺酸鹵化物在鹼如三乙胺存在下反應，或者使肪酯與烷基磺

五、發明說明 (10)

酸氯化物反應。這些方法已經在 E P - A 4 8 6 1 5 中公開



反應係方便地在惰性有機溶劑中及三級胺存在下進行

肼的鈉酯可得自於，例如使相對應肼與醇酸鈉在二甲基甲醯胺 (D M F) 中反應。

含雜環芳香五環取代基的肼烷基磺酸衍生物也可以製造於合適烷基磺酸衍生物，典型為肼基丙二腈 (oximinomalodinitrile) 或肼基氰醋酸酯 (oximinocyanoacetate) 的酯類與合適的 1，3 - 偶極化合物如腈氧化物的 1，3 - 偶極環加成作用。此類合成在 J. Perrocheau, R. Carre, Bull. Soc. Chim. Belge 1994, 103, 9 中有記載。

肼烷基磺酸酯可得自於順式 (E, ? cis) 或反式 (Z, trans) 形式或者也可為兩種構象體 (conformer) 的混合物。依據本發明，可以使用單一構象體以及任何二種構象體的混合物。

反應所需要的肼 (2) 可依習知方法中大致類似方法加以製造，例如使含甲撐基的化合物，例如苯基氰化物衍生物或苯基醋酸衍生物，與烷基腈，例如甲基腈或異戊基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (11)

腈，以及醇酸鈉，例如甲醇酸鈉反應。此類反應在 "The systematic identification of organic compounds", John Wiley and Sons, New York, 1980, p. 181 以及 "Die Makromolekulare Chemie", 1967, 108, 170, 或 "Organic Synthesis", 1979, 59, 95 中有記載。

腈也可以得自於相對應羰基化合物或硫代羰基化合物與羥基胺的反應。腈也可以羥基芳香系的亞硝化作用加以製造。

製造烷基磺酸鹵化物 (3) 對熟習此技藝人士而言係習知的，且在，例如標準化學教科書中有記載。

在光硬化組成物中，腈磺酸酯作為潛在性硬化觸媒：當被輻射照射時，腈磺酸酯產生酸而催化交聯反應。除此之外，輻射照射所產生的酸例如可以催化從聚合物結構除去合適的酸敏性保護基，或者切斷聚合物骨架含酸敏性基的聚合物。其它應用上例如為以例如經酸敏性保護基保護的顏料的 pH 或溶解度改變為基礎的顏色變化系統。

最後，甚少溶於水性鹼性顯影劑中的腈磺酸酯在經過光誘導轉換成為自由態酸的作用下可成為可溶於顯影劑中，結果可與合適的成膜樹脂一起作為溶解抑制劑。

可被酸觸媒作用所交聯的樹脂例如為多官能基醇類或含羥基丙烯酸和聚酯樹脂的混合物，或部份水解的聚
 聚乙醇醇縮乙醛 (polyvinyl acetal) 或聚乙醇醇與多官能基縮乙醛衍生物。在某些情況下，例如縮乙醛官能基樹脂

五、發明說明 (12)

的酸催化的自行縮合也可行。

除此之外，膦磷酸酯可作為，例如含矽氧烷基樹脂的硬化劑，經照射而活化。那些樹脂例如藉由酸催化水解而進行自行縮合，或者可用第二樹脂成份如多官能基醇、含羥基丙烯酸或聚酯樹脂、部份水解的聚乙醇縮乙醛或聚乙醇進行交聯。此型態的聚矽氧烷的聚縮合例如記載於 J.J. Lebrun, H. Pöde, Comprehensive Polymer Science, Volume 5, page 593, Pergamon Press, Oxford, 1989.

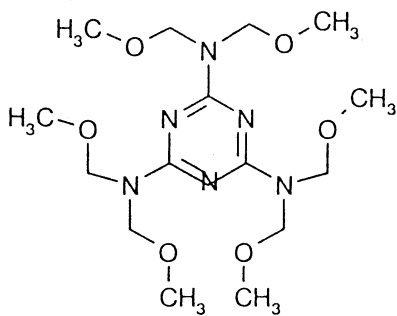
如同先前所述，經過照射及未經過照射部份之間在光阻經過照射期間或之後的光阻材料酸催化反應所造成在溶解度的差異，依光阻中的組成份而分為兩種型態。如果本發明的組成物包括會提高組成物在顯影劑中溶解度的成份，光阻為正。另一方面，如果這些成份會降低組成物的溶解度，則光阻為負。

產生負光阻特徵的酸敏性成份特別是在被酸（式 I 化合物在被照射期間所產生的酸）催化時能夠自身或著與一或多種組成物中的成份進行交聯反應的化合物。此型態的化合物例如為習知的酸硬化樹脂，例如丙烯酸樹脂，聚酯樹脂，醇酸樹脂，三聚氰氨胺，尿素，環氧樹脂和酚樹脂，或者其混合物。胺樹脂，酚樹脂和環氧樹脂特別適合。此型態的酸硬化樹脂一般為習知的，例如記載於 Ullmann's Encyclopadie der technischen Chemie, 4th Edition, Vol. 15 (1978), p. 613-628。該化合物一般的濃度為 2

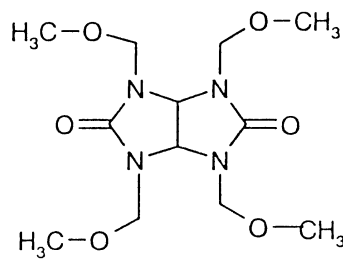
五、發明說明 (13)

至 40 % 重量，較佳為 5 至 30 % 重量，以負組成物中的總固體含量為基礎。

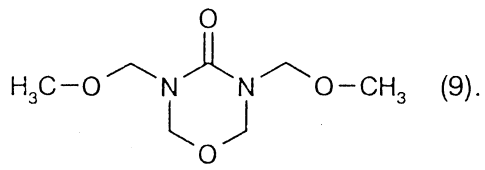
非常適合的酸硬化樹脂為胺樹脂，例如非醚化或醚化的三聚氰醯胺，尿素，胍或縮二脲樹脂，較佳為甲基化的三聚氰醯胺樹脂或丁基化的三聚氰醯胺樹脂，相對應的甘脲和糖醛。在本文中應理解樹脂為習用的技術混合物，通常也包括寡聚物，以及純和高純度化合物。N-甲氧基甲基三聚氰醯胺（式 7）和四甲氧基甲基甘脲（式 8）和 N，N'-二甲氧基甲基糖醛（式 9）為最佳的酸硬化樹脂



(7);



(8);



(9).

式 1 化合物在負光阻中的濃度典型為 0.1 至 30 % 重量，較佳為多達 20 % 重量，同樣地以組成物的總固體含量為基礎。1 至 15 % 重量為最佳的濃度。

合適的話，負組成物可額外地包括成膜聚合結合劑。此結合劑較佳為可溶於鹼的酚樹脂。適合此目的者例如為酚醛，衍生自醛，典型為乙醛或糠醛，但是特別為衍生自

經濟部中央標準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)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

甲醛，以及酚，例如未經取代的酚、單氯取代或二氯取代的酚，例如對-氯酚、經(C₁-C₉)烷基單一取代或二取代的酚，例如鄰-、間-或對甲酚，各種二甲酚，對-三級丁基酚，對-壬基酚，對-苯基酚，間苯二酚，雙(4-羟基苯基)甲烷或2,2-雙(4-羟基苯基)丙烷。也適合者為以乙烯系不飽和酚為基礎的均聚物和共聚物，例如乙烯基-和1-丙烯基-取代的酚的均聚物，例如對-乙烯基酚或對(1-丙烯基)酚，或這些酚與一或多種乙烯系不飽和材料，例如苯乙烯，的共聚物。結合劑的數量一般應該為30%至95%重量，較佳為40%至80%重量。

如此，本發明的一特殊具體實施例包括可以在大於390奈米以上波長的照射下於鹼性媒介中顯影的負光阻，其包括上述式I的肪烷基磺酸酯，作為結合劑之可溶於鹼的酚樹脂和被酸催化時會自行進行交聯反應和/或與結合劑進行交聯反應的成份。

特佳的負光阻形式為1%至15%重量的肪烷基磺酸酯，40%至99%重量的作為結合劑的酚樹脂，例如上述中一種，以及0.5%至30%重量的作為交聯劑的三聚氰醯胺樹脂，上述百分比係相對於組成物的固體含量而言。使用酚醛，或者特別是聚乙烯酚作為結合劑時，會得到性質特別優良的負光阻。

最好使用的負光阻為包括高純度或技術形式的N-甲

五、發明說明 (15)

氧基甲基三聚氰鹽胺或四甲氧基甲基甘脲和 N, N' - 二甲氧基甲基糖醛作為胺樹脂。

膦磷酸酯也可以作為酸產生劑，此酸產生劑可以經過光化學活化而使用於負光阻系統中如聚（環氧丙基）甲基丙烯酸酯的酸催化交聯反應。此類交聯反應在 Chae et al. in Pollimo 1993, 17(3), 292 中有記載。

單體或聚合化合物，可溶於鹼中但是在酸存在下會被切斷，或者能夠以一種殘留的反應產物可溶於習用鹼性顯影劑中的方式，和／或造成另外可溶於鹼性和耐酸的額外結合劑在顯影劑中變成可溶的方式，在分中內被重排。那種型態的物質在本文中被稱為溶解抑制劑。

另一特殊的具體實施例中，本發明因此包括一種可以在 340 至 390 奈米波長的照射下於鹼性媒介中顯影的正光阻，其包括式 I 的化合物，以及至少一種化合物，此化合物實質上預防組成物溶於鹼性顯影劑中，但是在酸存在下會被切斷，或者能夠以一種殘留的反應產物可溶於習用鹼性顯影劑中的方式，和／或造成完全不溶於顯影劑的耐酸的額外結合劑在顯影劑中溶解。

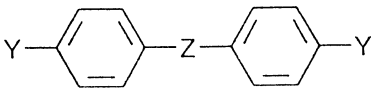
可作為溶解抑制劑的單體和聚合有機化合物所具備的官能基為本身可溶於鹼性媒介中者，例如例如芳香羥基，羧酸基，二級胺基和酮基及醛基，但是與不溶於鹼液的合適化合物反應之後，已經產生化學變化，在上述反應中所形成的保護基再度能夠被酸觸媒作用切斷，如此官能基還

五、發明說明 (16)

原為其原有形式。

保護羥基、羧酸基或二級胺基，合適的有，例如二氫呋喃或 3，4 - 二氫吡喃及其衍生物，苄基鹵化物，烷基鹵化物，鹵醋酸，鹵醋酸酯，氯碳酸酯，烷基磺醯鹵化物，芳香磺醯鹵化物，二烷基二碳酸酯或三烷基甲矽烷鹵化物，反應可以在習知方式中進行。習用的轉換成為縮酮和乙縮醛的方法適合用於保護酮基和醛基。此類化學放大正光阻系統在 E. Reichmanis, F.M. Houlihan, O. Nalamasu, T. X. Neenan, Chem. Mater. 1991, 3, 394; 或 C. G. Willson, "Introduction to Microlithography, 2nd, Ed.; L.S. Thompson, C.G. Willson, M. J. Bowden, Eds., Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, p. 139 中有記載。

以含嵌段芳香羥基的化合物為最佳，此化合物同樣可為單體以及聚合物。芳香系單體較佳含一或多個芳香核，較佳為 2 至 6 個芳香核，含 6 至 14 個，較佳 6 個環碳原子。除了含嵌段羥基之外，芳香核當然含其它取代基，較佳為 (C₁ - C₄) 烷基，(C₁ - C₄) 烷氧基或鹵素。特佳的單體溶解抑制劑為聯苯型態，也就是



，其中每個 Y 為酸敏性基，例如酚系羥基，其受到合適的酸敏性基如醚、碳酸酯、甲矽烷基、四氫吡喃基或四氫呋喃基（例如參考 EP-A 475903），Z

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

為直鏈單鍵或可為 $-S-$; $-O-$; $-SO_2-$; $-CO-$; $(Ra)(Rb)-$, 其中 Ra 可為氫, 甲基或芳基, Rb 可為氫或甲基。特佳的二價基 $-C(Ra)(Rb)-$ 為 $-CH_2-$; $-(C(CH_3)_2)-$ 和 $C(CH_3)(Ph)-$ 。較佳的聚合溶解抑制劑為衍生自習用酚樹脂, 典型為衍生自聚乙烯醇, 其羥基也經過上述嵌段處理。含所示種類保護基的溶解抑制劑為此技藝所熟知者。含碳酸酯基的抑制劑記載於 Dennis R. McKean, Scott A. McDonald, Nicholas J. Clecak and C. Grant Wilson in "Novolac based deep-UV resists", SPIE Vol. 920 Advances in Resist Technology and Processing V (1988), P. 60-63, 或 Masamitsu Shirai 與 Masahiro Tsunooka 在 "Photochemistry of Imino Sulfonate Compounds and Their Application to Chemically Amplified Resists", Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 3(3), 1990, p. 301-304。抑制劑可依標準習知方法加以製造, 例如記載於 J.M.J. Frechet, E. Eichler, H. Ito 及 C.G. Wilson, Polymer 24 (1983), p. 995。含三烷基甲矽烷氧基或三級丁氧基的溶解抑制劑記載於 EP-A-0329610, 含四氫呋喃基和四氫吡喃基型態的保護基的抑制劑記載於 N. Hayashi, S.M.A. Hesp, T. Ueno, M. Toriumi, T. Iwayanagi 及 S. Nonogaki 所著的 Polym. Mat. Sci. Eng. 61 (1989), p. 417-421, 含取代的四氫吡喃基的芳

五、發明說明 (18)

香系化合物在 EP-A-0475903 中有更詳細的記載。在酸性條件之下添加 3,4-二氫吡喃或 3,4-二氫呋喃的習知方法中得到保護基。

在所提到的正光阻中，成膜聚合溶解抑制劑可以是光阻中的唯一結合劑，或者可以混合酸敏感性結合劑使用，適當的話再加上單體溶解抑制劑。

酸敏感性結合劑的實例為酚醛類，特別是那些以鄰甲酚、間甲酚或對甲酚和甲醛為基礎者，也包括聚（對－羥基苯乙烯），聚（對－羥基－ α －甲基苯乙烯）和對－羥基苯乙烯、對－羥基－ α －甲基苯乙烯和乙醯氧基苯乙烯的共聚物。

聚合溶解抑制劑的實例為酚醛類，特別是那些基礎為鄰甲酚、間甲酚或對甲酚和甲醛，聚（對－羥基苯乙烯），聚（對－羥基－ α －甲基苯乙烯）和對－羥基苯乙烯或對－羥基－ α －甲基苯乙烯和乙醯氧基苯乙烯或丙烯酸和／或甲基丙烯酸及（甲基）丙烯酸酯的共聚物，其係以習知方式與二氫呋喃，3,4-二氫吡喃，苄基鹵化物，烷基鹵化物，鹵醋酸，鹵醋酸酯，氯碳酸酯，烷基磺醯鹵化物，芳香系磺醯鹵化物，二烷基二碳酸酯或三烷基甲矽烷鹵化物反應。也適合使用者為對（2－四氫吡喃基）氧基苯乙烯或對－（三級丁氧基羰基）氧基苯乙烯與（甲基）丙烯酸，（甲基）丙烯酸酯和／或對－乙醯氧基苯乙烯的聚合物及對－羥基苯乙烯和／或對（2－四氫吡喃基）氧

五、發明說明 (19)

基苯乙烯與3-羥基苄基(甲基)丙烯酸酯的聚合物，視需要，額外與一種上述化合物進行反應而被保護。

特別適合的聚合物為對波長180至1000nm透明且含有在酸催化脫保護之後會造成溶解度改變的基團，以及會增加酸產生劑溶解度並確保水性鹼性顯影性的疏水性基和親水性基。此類聚合物的實例為丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，其係製造於相對應單體的共聚合或三聚合反應。此單體也可含有機矽基以，例如增加乾蝕方法情況的抗性。單體的實例為(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸，(甲基)丙烯酸三級丁酯，(甲基)丙烯酸三甲基甲矽烷甲酯，(甲基)丙烯酸3-氧環己酯，(甲基)丙烯酸四氫吡喃酯，(甲基)丙烯酸金剛烷酯，(甲基)丙烯酸環己酯，(甲基)丙烯酸降冰片酯。

據上所述，本發明也關於一種化學放大正光阻，其包括作為光敏性酸產生劑的式I化合物以及包括對達180nm波長透的聚合物的光阻。

本發明正光阻的一特殊具體實施例包括75至99.5%重量的成膜聚合物，其含有可被酸觸媒作用除去的保護基，以及0.5至25%重量的式I肪烷基磺酸酯，所用百分比係以組成物的固體含量為基準。在本文中，組成物最好是包括80至99%重量的上述聚合物以及1至20%重量的肪烷基磺酸酯。

另一種具體實施例為正光阻，其包括40至90%重

五、發明說明 (20)

量的作為結合劑之酸性惰性成膜聚合物，5至40%重量的具備可被酸觸媒作用除去的保護基之單體或聚合化合物，以及0.5至25%重量的式I肪烷基磺酸酯，百分比係組成物的固體含量。那些組成物中，最好是那些包括50至85%重量的酸性結合劑，10至30%重量的單體或聚合溶解抑制劑及1至15%重量的肪烷基磺酸酯。

肪磺酸酯也可以作為溶解劑，可以被光活化。在那種情況下，化合物被加入實質上不含在受熱或經光化輻射照射之下會與肪磺酸酯產生聚合作用之成份的成膜材料。然而，肪磺酸酯會降低成膜材料溶解於合適顯影媒介中之速度。此抑制效果在混合物經光化輻射照射之後會消失，所以會產生正影像。此種應用在EP-A-241423中有記載。

最後，本發明的另一種特殊具體實施例為正光阻，其包括式I化合物及完全不溶解於鹼性顯影劑且在式I化合物的光解產物存在下變成可溶解於顯影劑中的結合劑。在此情況下，所提到肪磺酸酯化合物的數量一般為5至50%重量，以組成物中固體含量為基準。

使用依據的本發明肪烷基磺酸酯於化學放大系統，此係依據從聚合物除去保護基的原則操作的，此應用一般會製成正光阻。在許多應用上，正光阻優於負光阻，特別是因為其具備較優良的解析度。然而，也有興趣使用正光阻設備製造負影像，以期綜合正光阻之高解析度優點及負光

五、發明說明 (51)

阻之性質。導入例如 E P - A - 3 6 1 9 0 6 所述所謂的逆影像步驟可以達到以上所述目的。為了那個目的，此經過影像樣態照射之光阻材料在顯影步驟之前經過例如氣態基礎之處理，經過影像樣態處理而製成的酸被中和。接著，進行整個面積之第二照射以及熱後處理，然後以習用方式進行負影像之顯影。

除了引述之成份之外，也可以添加加速或放大形成酸作用之化合物到含新穎肪烷基磺酸酯之負光阻組成物及正光阻組成物。此類酸放大劑記載於 K. Arimitsu et al., J. photopolym, Sci Technol. 1995, 8, pp. 43, K. Kudo et al., J. photopolym. Sci Tecnol. 1995, 8, pp.45, 或 K. Ichimura et al. Chem. Lett. 1995, pp. 551。

除了上述組成份之外，負光阻及正光阻組成物可額外地包括一或多種數量為熟習此技藝人士所習知之光阻所常用之添加劑，例如流動控制劑，濕潤劑，黏著劑，溶變劑，著色劑，顏料，填料，溶解加速劑等等。然而，不應該添加會額外地在紫外線範圍的作業照射敏化組成物的物質，因為正常情況下會造成光阻解析度之降低。除了成份 (c) 以外，可用於新穎組成物敏化劑的典型實例特別是芳香系羰基化合物，例如二苯甲酮 (benzophenone)，咕噸酮 (xanthone)，蔥醌 (anthraquinone) 和 3 - 羰基香豆素衍生物以及 3 - (芳醌基甲撐) 噻唑啉，以及曙紅 (eosine)，

五、發明說明 (22)

若丹明 (rhodamine) 和 赤蘇紅 (erythrosine) 著色劑。

對某些目的而言，使用具備可聚合基之含單體或寡聚體組成份樹脂混合物。此類表面塗料也可以在使用式 1 化合物時被硬化。除了成份 (c) 之外，也可以使用 1. 自由基聚合起始劑或 2. 光起始劑。前者在熱處理期間引發不飽和基的聚合反應，而後者在紫外線照射期間引發聚合反應。用於本發明組成物之額外光起始劑的實例例如為自由基光起始劑，典型為二苯甲酮，苯乙酮衍生，例如 α -羥基環烷基苯基酮，二烷氧基苯乙酮， α -羥基苯乙酮或 α -胺基苯乙酮，4-芳醯基-1,3-二氧戊烷，，苯偶姻烷基醚和苯偶醯縮醛，單醯基磷氧化物，雙醯基磷氧化物或鈦烯 (titanocene)。特別合適的額外光起始劑之實例為：1-(4-十二基苯醯基)-1-羥基-1-甲基乙烷，1-(4-異丙基苯醯基)-1-羥基-1-甲基乙烷，1-苯醯基-1-羥基-1-甲基乙烷，1-[4-(2-羥基乙氧基)苯醯基]-1-羥基-1-甲基乙烷，1-[4-(丙烯氧基乙氧基)苯醯基]-1-羥基-1-甲基乙烷，二苯基酮，苯基-1-羥基環己基酮，(4-嗎啉苯醯基)-1-苄基-1-二甲基胺基丙烷，1-(3,4-二甲氧基苯基)-2-苄基-2-二甲基胺基丁-1-酮，(4-甲基硫苯醯基)-1-甲基-1-嗎啉基乙烷，苯偶醯二甲基縮醛，雙(環戊二烯基)-雙(2,6-二氟-3-吡咯基苯基)鈦，三甲基苯醯基二

五、發明說明 (23)

苯基膦氧化物，雙 (2, 6 - 二甲氧基苯基) - (2, 4, 4 - 三甲基戊基) 膦氧化物，雙 (2, 4, 6 - 三甲基苯基) - 2, 4 - 二戊氧基苯基膦氧化物或雙 (2, 4, 6 - 三甲基苯基) 苯基膦氧化物。其它合適的額外光起始劑可在 U S 專利第 4 9 5 0 5 8 1，第 2 0 欄，3 5 行至第 2 1 欄，3 5 行發現。其它實例為三鹵甲基三嗪衍生物或六芳基雙咪唑基化合物。

額外光起始劑的另外實例為，例如陽離子光起始劑，典型為過氧化物化合物，例如苯醌過氧化物 (其它合適的過氧化物記載於 U S 專利第 4 9 5 0 5 8 1，第 1 9 欄 1 7 型 2 5 行)，芳香系銻鹽或鎂鹽，例如那些在 U S 專利第 4 9 5 0 5 8 1，第 1 8 欄，6 0 至第 1 9 欄 1 0 行中所發現者，或者環戊二烯基 - 芳烯 - 鐵 (I I) 錯合物，典型為 n° - 異丙基苯基) (n° - 環戊二烯基) - 鐵 - I I - 六氟磷酸鹽。

在應用上，組成物一般也必須包括溶劑。合適溶劑的實例為醋酸乙酯，3 - 甲氧基甲基丙酸酯，丙酮酸乙酯，2 - 庚酮，二乙基二醇二甲基醚，環戊酮，環己酮， γ - 丁內酯，乙基甲基酮，2 - 乙氧基乙醇，2 - 乙氧基醋酸酯，特別是 1 - 甲氧基 - 2 - 丙基醋酸酯。溶劑也可以為混合物形式，例如二或多種上述溶劑之混合物。溶劑及濃度的選擇例如依組成物特性及塗覆方法而定。

溶液被均勻地施用於基材之上，其係藉由習知之塗覆

五、發明說明(24)

方法進行的，例如藉由旋轉塗覆、浸漬塗料、刀塗覆、幕塗覆技術、刷塗應用，噴塗和逆輥滾塗覆。也可以將光敏性層施用於暫時性的可撓性承載物上，然後以塗覆轉移（積層）方式塗覆最終的基材。

所使用之數量（塗覆厚度）及基材（塗覆基材）之特性依所要的應用領域而定。塗覆厚度之範圍原則上包括約 0.1 微米至大於 100 微米者。

依據本發明的組成物的可能應用領域如下所述：作為電子儀器之光阻，例如蝕刻光阻，電鍍光阻或耐焊光阻，積體電路或薄膜電晶體光阻之製造（TF T 光阻），印刷板之製造，例如凸板印刷板或網板印刷樣板，在模造物蝕刻或立體石印術技術之應用，在濾色器或影像記錄材料之應手，較佳作為製造積體電路之微光阻。塗覆基材和加工條件隨之變化。

當使用此組成物作為積體和大型積體電路之微光阻時，較佳之層厚度典型為 0.1 至 10 微米，較佳為 0.5 至 5 微米，最佳為 0.5 至 1.5 微米。

當使用此組成物於光阻，例如作為離子植入時，塗覆厚度典型為 0.1 至 10 微米，較佳為 4 至 8 微米。藉由選擇合適的取代基 R_1 和 R_2 ，可以調整光阻之光學密度，特別是使大的層厚度也能得到令人滿意地硬化。

本發明之組成物也非常適合作為用於所有類型基材之塗覆組成物，類型包括木材、紡織物、紙、陶瓷、玻璃、

五、發明說明 (25)

塑膠、例如聚酯、聚對苯二乙醇酯，聚烯烴或纖維素醋酸酯，特別是薄膜形式，但是特別是用於塗覆金屬，例如鎳、鐵、鋅、鎂、鈷或特別是銅和鋁以及矽、氧化矽或氮化物，藉由似影像照射將影像施於該基材上。

在塗覆作業之後，一般以加熱方式除去溶劑，在基材上形成一層光阻。乾燥溫度當然必須低於光阻某些成份可能會熱硬化的溫度。此方面必須小心，特別是為負光阻時。一般而言，乾燥溫度不應該超過 80℃ 至 130℃。

然後光阻塗覆物接受似影像之照射。此種照射為使用光化照射之預定圖案，包括透過含預定圖案之光罩如 (diapositive) 予以照射，以及使用雷射光束在經塗覆之基材表面上移動之照射，例如在電腦控制之下進行，如此產生影像。

合適的照射源為那些會發出波長約為 180 至 390 奈米，例如約 340 至 360 奈米，或較佳從 360 至 390 奈米者。點源和平面投射器（反射燈排列）均合適，其實例為碳弧燈，氬弧燈，中壓、高壓和低壓汞燈，選擇性摻雜金屬鹵化物（金屬鹵化物燈），微波激發金屬蒸氣燈，激態燈 (excimer lamps)，超光化螢光管，螢光燈，氫絲燈，電子閃光燈，照相探照燈，由同步電子儀器或雷射電漿所產生之電子束和 X 射線束。特別合適者為汞蒸氣燈，特別是汞中壓燈和高壓燈，如果有需要，從其輻射可以過濾其它波長發射線。特別是對短波長照射更是如此。

五、發明說明 (26)

燈及被照射之本發明基材之間的距離例如可以在 2 公分至 150 公分之間變化，依所欲用途及燈之型態和／或強度而定。合適的雷射源例如為氫離子雷射，其放射波長為 364 及 388 奈米之輻射。有了該照射型態，使用光罩與光聚合塗料接觸就不是絕對重要的了；經控制之雷射束能夠直接寫在塗料上。為了該目的，本發明之材料之高敏性就非常有利，允許在相當低強度時之高速寫之速度。在照射時，表面塗料的經照射部份之組成物中的肪烷基磺酸酯分解形成磺酸。

在照射之後，視需要，進行熱處理，組成物的未經照射位置（如果為正光阻）或經照射位置（如果為負光阻）在本身為習知之方式中使用顯影劑予以除去。

一般在顯影步驟之前必須允許一段時間，以期使光阻組成物之酸敏性成份反應。為了加速該反應，進而顯影劑中光阻塗料之經照射及未經照射部份之間的溶解度充分差異的發展，塗料較佳在經顯影之前先經加熱。也可以進行加熱，或者在照射期間開始加熱。最好使用 60 至 150℃ 之溫度。時間期間依加熱方法而定，若有需要，最適的期間可簡單地由熟習此技藝人士以一些例行實驗加以決定。一般為數秒至數分鐘。例如，當使用熱板時，合適的時間為 10 至 300 秒，當使用傳統烘箱時，合適的時間為 1 至 30 分鐘。

然後使塗料顯影，塗料部份在經照射之後更能溶於被

五、發明說明 (27)

除去之顯影劑中。若有需要，輕微攪動工作件，稍微刷動在顯影浴中的塗料或者噴霧顯影，可以加速該方法步驟。例如，光阻技術中習用之水性鹼性顯影劑可用於顯影。此類顯影劑包括，例如氫氧化鈉或氫氧化鉀，相對應之碳酸鹽，碳酸，矽酸鹽或間矽酸鹽，但是較佳為無金屬鹼，例如氨或胺，例如乙基胺，正丙基胺，二乙基胺，二-正丙基胺，三乙基胺，甲基二乙基胺，烷醇胺，例如二甲基乙醇胺，三乙醇胺，季銨氫氧化物，例如四甲基銨氫氧化物或四乙基銨氫氧化物。顯影劑溶液一般為 0.5 N，但是通常在使用之前先用合適方式予以稀釋。例如，莫耳濃度約為 0.1 之溶液也適合使用。顯影劑之選擇依光阻之特性而定，特別是依使用之結合劑或所得到之光解產物而定。水性顯影劑溶液視需要也可包括相當少數量之濕潤劑和／或有機溶劑。可添加入顯影劑流體中之典型有機溶劑例如為環己酮，2-乙氧基乙醇，甲苯，丙酮，異丙醇以及包括二或多種那些溶劑之混合物。典型的水性／有機顯影劑系統係以丁基纖維素®／水為基礎。

據上所述，本發明也關於一種製造影像之方法，此方法包括以依據本發明之組成物塗覆基材，以波長為 340 至 390 奈米之輻射照射塗覆物，成為所要之圖案，在經過加熱之後，以水性鹼性顯影劑除去塗覆物溶解性更高之部份。

在另一內容方面，本發明係關於新穎組成物在製造印

五、發明說明(28)

刷板、濾色器、光阻材料以及影像記錄材料之應用，以及式 1 或 1 a 化合物在作為對波長低於 390 奈米之輻射呈敏性之光敏性酸產生劑在製造印刷板、濾色器、光阻材料或影像記錄材料之應用，或者影像記錄材料在全像影像之應用。

從 EP - A - 592139 可得知肪磺酸酯可作為酸產生劑，其在適合用於表面處理及清潔玻璃、鋁和鋼表面之組成物中可被光活化。使用這些化合物於此類有機矽烷系統會得到貯存安定性優於使用自由態酸的組成物。

當與 pH 變化時會變色的著色劑一起使用時，肪磺酸酯也可以用於製造所謂的“印出”影像，例如在日本專利申請案 JP - A Hei 4328552 或在 US - A - 5237059 中所記載。依據 EP - A - 199672，此類顏色改變系統也可以用於監控對光或輻射敏感之物品。

除了顏色改變之外，也可以在可溶解顏料分子之酸觸媒脫保護期間讓顏料結晶沈澱；可用於製造濾色器。

式 1 化合物一般添加入會被光活化之組成物中之數量為 0.1 至 30% 重量，例如 0.5 至 10% 重量，較佳為 1 至 5% 重量。

以下實例更詳細地說明本發明。在以下敘述及專利申請專利範圍中，除非另外說明，份數及百分比均為重量計。

五、發明說明 (29)

實例 1：製造 α -羥基亞胺基-4-甲氧基苄基氰化物及
 α -(甲基磺醯基氧基亞胺基)-4-甲氧基苄基氰化物
1.1 α -羥基亞胺基-4-甲氧基苄基氰化物

將 64.5 克甲醇，365 克二甲苯及 80 克氫氧化
鈉 (2 莫耳) 與 147 克 (1 莫耳) 之 4-甲氧基苄基乙
腈一起置於反應器中。然後，在 40℃ 以 2 小時的時間滴
加 125 克 (1.07 莫耳) 異戊腈。首先在此溫度之下
攪拌反應混合物 2 小時，然後在室溫另外攪拌 20 小時。
之後，反應混合物經水稀釋而形成乳化物，用氫氧化鈉水
溶液調整 pH 至 14，然後分離有機相。水相經氫氯酸酸
化，以醚萃取產物。乾燥醚相，脫除醚。從甲苯中再結晶
，得到 142 克 α -羥基亞胺基-4-甲氧基苄基氰化物
，產率相當於理論值之 80.6%。

¹H-NMR 光譜 (丙酮-d₆) 在芳香系範圍的 7.06
及 7.22 ppm (4H) 顯示兩個對稱多重譜線，一
個譜線在 3.87 ppm (3H)，一個在譜線在 12.37
ppm (1H)。

1.2 α -(甲基磺醯基氧基亞胺基)-4-甲氧基苄
基氰化物

20 克 (0.114 莫耳) α -羥基亞胺基-4-甲
氧基苄基氰化物溶於 100 毫升四氫呋喃 (THF) 中，
加入 17.2 克 (0.17 莫耳) 三乙基胺。在此混合物

五、發明說明 (30.)

滴加冷卻之溶於50毫升四氫呋喃中之14.3克(0.12莫耳)甲烷磺醯氯化物。然後，使混合物回溫到室溫，攪拌12小時。接著，以300毫升二氯甲烷稀釋反應溶液，以水洗滌，以氫氯酸稀釋，再以水稀釋，然後以硫酸鎂乾燥之。經過過濾之後，在旋轉蒸發器上蒸餾溶劑，棕色粗製產物在甲苯中再結晶，得到23.9克(83%)之灰褐色結晶形式之 α -(甲基磺醯基氧基亞胺基)-4-甲氧基苄基氰化物，熔點為124至125℃。化合物之¹H-NMR光譜顯示產物為純之立體異構物。

元素分析：C₁₀H₁₁N₂O₄S (254.25)

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
計算值	47.24	3.96	11.02	12.61
實際值	47.25	3.90	10.97	12.65

實例2： α -(甲基磺醯基氧基亞胺基)-3-甲氧基苄基氰化物

2.1 α -羥基亞胺基-3-甲氧基苄基氰化物

大致上依類似於1.1所述方法，使用3-甲氧基苄基氰化物取代4-甲氧基苄基氰化物作為起始原料以及使用氣態甲基膦（製備於Org. Synthesis 59, 95 (1979)）所製備）取代異戊膦，可製得 α -羥基亞胺基-3-甲氧基苄基氰化物。所製得的 α -羥基亞胺基-3-甲氧基苄基氰化物產率為45%，為無色之粉末，熔點為86至87℃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (31)

。 ¹ H - N M R (C D C l ₃) 與所建議之結構一致。
(8 . 8 4 (s , O H) ; 7 . 3 5 - 7 . 2 5 (m ,
3 個芳香系 H) ; 7 . 0 5 (m , 1 個芳香系 H) ;
3 . 8 4 (s , C H ₃ O) 。
2 . 2 α - (甲基磺醯基氧基亞胺基) - 3 - 甲氧基苄
基氟化物

依大致上類似於 1 . 2 所述方法 , 2 7 . 7 克 (0 .
1 5 7 莫耳) α - 羥基亞胺基 - 3 - 甲氧基苄基氟化物在
2 3 . 9 克 (0 . 2 3 6 莫耳) 三乙基胺存在下與 1 9 .
8 克 (0 . 1 7 3 莫耳) 甲烷磺醯基氟化物反應。在甲苯
中再結晶 , 得到 1 9 . 1 克 (4 8 %) 呈白色結晶形式之
α - (甲基磺醯基氧基亞胺基) - 3 - 甲氧基苄基氟化物
 , 熔點為 1 0 5 至 1 0 7 ° C 。

元素分析 : C ₁₀ H ₁₁ N ₂ O ₄ S (2 5 4 . 2 5)

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
計算值	4 7 . 2 4	3 . 9 6	1 1 . 0 2	1 2 . 6 1
實際值	4 7 . 4 5	4 . 0 1	1 1 . 4 2	1 2 . 6 4

實例 3 : 製備 α - (甲基磺醯基氧基亞胺基) - 4 - 甲基
苄基氟化物

3 . 1 α - 羥基亞胺基 - 4 - 甲基苄基氟化物

將 1 3 1 . 2 克 (1 莫耳) 之對甲苯基乙腈置於磺化
燒瓶中 , 加入溶於 3 2 5 毫升甲醇中之 4 0 克 (1 莫耳)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (32)

氫氧化鈉。此溶液在 0 至 5 °C 之冰浴中冷卻。在此溫度之下，在 3 小時內一邊攪拌一邊將 1 莫耳氣態甲基腈（原地製備於添加溶於 65 毫升水中之 31.5 毫升濃硫酸於 83 克亞硝酸鈉在 50 毫升水及 53 毫升甲醇中所形成的溶液中（請參考 Org. Synthesis）加入。然後移走冰浴，在室溫下對紅色溶液攪拌隔夜。在旋轉蒸發器上蒸餾除去甲醇，將水和甲苯加入橙色殘留物。分離水相，以甲苯洗滌二次，以濃鹽酸予以酸化。以醋酸乙酯萃取所得到的橙色乳化物三次，以水洗滌萃取物，以硫酸鎂乾燥之。過濾之後，蒸餾除去溶劑，得到微黃色之橙色油，靜置後會固化。在甲苯中再結晶會得到 133.6 克（理論值的 83%）之 α -羥基亞胺基-4-甲基苄基氰化物灰褐色固體，熔點為 110.5 至 114.5 °C。¹H-NMR 光譜與所建議之結構一致。

3.2 α -（甲基磺醯基氧基亞胺基）-4-甲氧基苄基氰化物

將 33.6 克（0.21 莫耳）之 α -羥基亞胺基-4-甲氧基苄基氰化物和 31.9 克（0.31 莫耳）三乙基胺溶於 425 毫升四氫呋喃，然後，在 5 °C 對此溶液滴加入 26.44 克（0.23 莫耳）之甲烷磺醯基氰化物。在添加完畢之後，在 0 °C 攪拌混合物 30 分鐘，然後在室溫下攪拌隔夜。

接著，過濾反應混合物，以飽和氯化鈉溶液洗滌濾液

五、發明說明 (33)

以硫酸鎂乾燥之。然後在旋轉蒸發器上蒸餾除去溶劑，得到固體殘留物，經過甲苯再結晶之後，得到 37.3 克 (75 %) 呈無色粉末形式之 α - (甲基磺醯基氧基亞胺基) - 4 - 甲氧基苄基氰化物，熔點為 97.5 至 102.5 °C。 ¹ H - N M R 光譜顯示為純之立體異構物。

元素分析：C₁₀ H₁₁ N₂ O₃ S (238.26)

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
計算值	50.41	4.23	11.76	13.46
實際值	50.47	4.34	11.92	13.56

實例 4：製備 α - (甲基磺醯基氧基亞胺基) - 3, 4 - 二甲基苄基氰化物

4.1 α - 羥基亞胺基 - 3, 4 - 二甲基苄基氰化物

在一個磺化燒瓶中，37.6 克 (0.26 莫耳) 3, 4 - 二甲基乙腈與 0.52 莫耳如 3.1 所述之氣態甲基腈反應。在經過習用方法予以分離之後，23.2 克 (50 %) 之 α - 羥基亞胺基 - 3, 4 - 二甲基苄基氰化物之棕色樹脂。此粗製產物供下一道步驟使用而不需要進一步純化。¹ H - N M R 光譜與所建議之結構一致。

4.2 α - (甲基磺醯基氧基亞胺基) - 3, 4 - 二甲基苄基氰化物

如 3.2 所述，23.2 克 (0.13 莫耳) α - 羥基亞胺基 - 3, 4 - 二甲基苄基氰化物與 27.2 毫升 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (34)

0.20 莫耳) 三乙基胺及在四氫呋喃中之 11.1 毫升 (0.14 莫耳) 甲烷磺醯基氯化物反應。在通常之操作之後，得到 32.6 克之粗製產物，然後在異丙醇中再結晶，得到 30.5 克 (93%) 呈淺棕色粉末之 α - (甲基磺醯基氧基亞胺基) - 3,4 - 二甲基苄基氯化物，熔點為 91 至 95 °C。

實例 5：製備 α - (甲基磺醯基氧基亞胺基) 噻吩 - 3 - 乙腈

5.1 α - 羥基亞胺基噻吩 - 3 - 乙腈

以大致上類似 3.1 所述之方法將 59 克 (0.48 莫耳) 噻吩 - 3 - 乙腈置於磺化燒瓶中，加入溶於 200 毫升甲醇之 19.2 克 (0.48 莫耳) 氫氧化鈉。在 4.5 小時內，於 0 至 5 °C 之下一邊攪拌一邊將 0.48 莫耳氣態甲基腈加入此溶液中。然後移走冰浴，在室溫下攪拌棕色溶液隔夜。在旋轉蒸發器上蒸餾除去甲醇，將水及醋酸乙酯加入所得到的橙色殘留物。分離水相，以醋酸乙酯洗滌二次，以濃鹽酸予以酸化。以醋酸乙酯萃取水相二次，以水洗滌萃取物二次，以硫酸鎂乾燥之。過濾之後，蒸餾除去溶劑，得到棕色固體，然後於甲苯中再結晶，製得灰褐色固體之 28.6 克 (理論值之 39%) 之 α - 羥基亞胺基噻吩 - 3 - 乙腈，熔點為 96 至 106 °C。

¹H - NMR 光譜與所建議之結構一致。

五、發明說明 (35)

5.2 α - (甲基磺醯基氧基亞胺基) 噻吩 - 3 - 乙腈

大致上類似於 3.2 所述反應，15.2 克 (0.1 莫耳) α - 羥基亞胺基 - 噻吩 - 3 - 乙腈與 15.2 克 (0.15 莫耳) 三乙基胺溶於 150 毫升四氫呋喃，在 0 至 5℃ 添加 12.6 克 (0.11 莫耳) 甲烷磺醯基氯化物溶液，添加完畢之後，在 0℃ 攪拌此混合物 30 分鐘，然後在室溫下攪拌隔夜。過濾反應混合物，先後以稀氫氯酸及飽和氯化鈉溶液洗滌濾液，然後以硫酸鎂乾燥之。在旋轉蒸發器上蒸發除去溶劑，得到固體殘留物，然後於醋酸乙酯 / 己烷 (2 : 1) 中再結晶，得到 11.2 克 (49%) 無色粉末形式之 α - (甲基磺醯基氧基亞胺基) 噻吩 - 3 - 乙腈，熔點為 116 至 124℃。 ¹ H - NMR 光譜顯示為純的順式異構物 (實例 5 a)。

元素分析：C₇H₆N₂O₃S₂ (230.26)

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
計算值	36.51	2.63	12.17	27.85
實際值	36.58	2.54	11.92	28.70

濃縮母液，得到另外 3.0 克 (13%) 之熔點為 105 至 112℃ 之無色固體。¹ H - NMR 光譜顯示它為 α - (甲基磺醯基氧基亞胺基) 噻吩 - 3 - 乙腈 (實例 5 b) 之反式及順式異構物為 80 : 20 混合物。

實例 6：製備 α - (甲基磺醯基氧基亞胺基) 噻吩 - 2 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (36)

乙 腈

6 . 1 α - 羥基亞胺基噻吩 - 2 - 乙腈

如同在 3 . 1 所述，在 0 至 5 ℃ 之下，於 4 . 5 小時內於一邊攪拌下將 8 6 克 (0 . 7 莫耳) 之噻吩 - 2 - 乙腈加入 0 . 7 莫耳氣態甲基腈，然後移走冰浴，在溫攪拌棕色溶液隔夜。蒸餾除去溶劑，將水和甲苯加入殘留物。分離水相，以醋酸乙酯洗滌二次，以濃鹽酸予以酸化。以甲苯萃取水相二次，以水洗滌萃取物，以硫酸鎂乾燥之。在過濾之後，蒸餾除去溶劑，以甲苯再結晶殘留之棕色固體，製得 2 8 . 6 克 (理論值之 3 9 %) 呈灰褐色固體形式之 α - 羥基亞胺基噻吩 - 2 - 乙腈，熔點為 1 0 5 ℃ 至 1 0 9 ℃ 。 ¹ H - N M R 光譜與所建議之結構一致。

元素分析：C₆ H₄ N₂ O S (1 5 2 . 0 6)

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
計算值	4 7 . 3 6	2 . 6 5	1 8 . 4 1	2 1 . 0 7
實際值	4 7 . 4 8	2 . 6 5	1 8 . 2 6	2 1 . 0 4

6 . 2 α - (甲基磺醯基氧基亞胺基) 噻吩 - 2 - 乙腈

大致上類似於 3 . 2 所述反應，3 8 克 (0 . 2 5 莫耳) α - 羥基亞胺基 - 噻吩 - 2 - 乙腈與 3 7 . 9 5 克 (0 . 3 7 5 莫耳) 三乙基胺溶於 3 5 0 毫升四氫呋喃，然後在 0 至 5 ℃ 添加 3 1 . 5 克 (0 . 2 7 5 莫耳) 甲烷磺醯基氯化物溶液，添加完畢之後，在 0 ℃ 攪拌此混合物 3 0 分鐘，然後在室溫下攪拌隔夜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (37)

過濾反應混合物，以飽和氯化鈉溶液洗滌濾液，然後以硫酸鎂乾燥之。在旋轉蒸發器上蒸發除去溶劑，得到灰色固體，然後於甲苯中再結晶，得到 54.2 克 (91 %) 灰褐色結晶形式之 α - (甲基磺醯基氧基亞胺基) 噻吩 - 2 - 乙腈，熔點為 108 至 111 $^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 光譜顯示為 55 : 45 之順式及反式異構物的混合物。

元素分析： $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (230.26)

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
計算值	36.51	2.63	12.17	27.85
實際值	36.89	2.60	12.22	28.23

實例 7 至 11

以下實例係依大致上依照實例 5.2 所述程序加以製備，係使 α - 羥基亞胺基噻吩 - 2 - 乙腈與相對應之磺氯化物反應。

實例 7： α - (異丙基磺醯基氧基亞胺基) - 噻吩 - 2 - 乙腈

係由 α - 羥基亞胺基噻吩 - 2 - 乙腈與異丙基磺醯基氯化物之反應而製備的。再結晶後得到產率為 60 % 之 50 : 50 呈灰褐色結晶形式之 α - (異丙基磺醯基氧基亞胺基) - 噻吩 - 2 - 乙腈之順式及反式異構物混合物，熔點為 80 至 82 $^{\circ}\text{C}$ (實例 7 a)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (38)

元素分析：C₉ H₁₀ N₂ O₃ S₂ (258 · 31)

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
計算值	41 · 85	3 · 90	10 · 84	24 · 82
實際值	41 · 89	3 · 93	10 · 76	24 · 84

濃縮母液，得到另外產率為24%之相同物質之25：75之順式及反式異構物混合物，熔點為76至80℃
(實例 7 b) 。

元素分析：C₉ H₁₀ N₂ O₃ S₂ (258 · 31)

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
計算值	41 · 85	3 · 90	10 · 84	24 · 82
實際值	42 · 13	3 · 90	10 · 55	25 · 01

實例 8：α - (丁基磺鹽基氧基亞胺基) - 噻吩 - 2 - 乙腈

係由 α - 經基亞胺基噻吩 - 2 - 乙腈與丁烷磺鹽基氯化物之反應而製備的。經過在矽膠上進行色層分析，得到產率為90%之35：65呈黏性微紅色油形式之α - (丁基磺鹽基氧基亞胺基) - 噻吩 - 2 - 乙腈之順式及反式異構物混合物，其靜置後會固化成為樹脂。

元素分析：C₁₀ H₁₂ N₂ O₃ S₂ (274 · 34)

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
計算值	44 · 10	4 · 44	10 · 29	23 · 54
實際值	44 · 22	4 · 30	10 · 16	23 · 77

五、發明說明 (39)

濃縮母液，得到另外產率為 2.4 % 之相同物質之 2.5 : 7.5 之順式及反式異構物混合物，熔點為 7.6 至 8.0 °C (實例 7 b) 。

元素分析：C₉H₁₀N₂O₃S₂ (258.31)

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
計算值	41.85	3.90	10.84	24.82
實際值	42.13	3.90	10.55	25.01

實例 9：α - (辛基磺醯基氧基亞胺基) - 噻吩 - 2 - 乙腈

係由 α - 羥基亞胺基噻吩 - 2 - 乙腈與 1 - 辛烷磺醯基氯化物之反應而製備的。經甲苯再結晶後得到產率為 4.1 % 之 7.8 : 2.2 呈微棕色結晶形式之 α - (辛基磺醯基氧基亞胺基) - 噻吩 - 2 - 乙腈之順式及反式異構物混合物 (¹H - NMR)，熔點為 7.7 至 8.2 °C (實例 9 a) 。

元素分析：C₁₄H₂₀N₂O₃S₂ (328.44)

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
計算值	51.20	6.14	8.53	19.52
實際值	50.94	6.10	8.56	19.56

濃縮母液，得到另外產率為 4.4 % 之相同物質之 3.3 : 6.7 之順式及反式異構物混合物，熔點為 4.8 至 5.5 °C (實例 9 b) 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (40)

元素分析：C₁₄H₂₀N₂O₃S₂ (328.44)
C [%] H [%] N [%] S [%] 計算
值 51.20 6.14 8.53 19.52 實際值
51.47 6.05 8.31 19.45

實例 10：α - (十二烷基磺基氧基亞胺基) - 噻吩 -
2 - 乙腈

係由 α - 羥基亞胺基噻吩 - 2 - 乙腈與十二烷基磺基
氧化物之反應而製備的。經甲苯再結晶後得到產率為 41 %
之 90 : 10 呈微棕色結晶形式之 α - (十二烷基磺基
氧基亞胺基) - 噻吩 - 2 - 乙腈之順式及反式異構物混合
物 (¹ H - NMR)，熔點為 94.5 至 97 °C (實例
10 a)。

元素分析：C₁₈H₂₈N₂O₃S₂ (384.55)
C [%] H [%] N [%] S [%]
計算值 56.22 7.34 7.28 16.67
實際值 55.95 7.23 7.54 16.72

濃縮母液，及經過色層分析 (矽膠，沖提液為石油醚
/ 醋酸乙酯為 5 : 1) 得到另外產率為 11 % 之相同物質
之 20 : 80 之順式及反式異構物混合物，熔點為 66 至
69 °C (實例 10 b)。

元素分析：C₁₈H₂₈N₂O₃S₂ (384.55)
C [%] H [%] N [%] S [%]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (41)

計算值	56 · 22	7 · 34	7 · 28	16 · 67
實際值	57 · 39	7 · 71	6 · 65	15 · 58

實例 1 1 : α - (辛基磺醯基氧基亞胺基) - 噻吩 - 2 - 乙腈

係由 α - 羥基亞胺基噻吩 - 2 - 乙腈與 3 - 氯丙烷磺醯基氯化物之反應而製備的。在矽膠上進行色層分析得到產率為 90 % 之 60 : 40 之靜置後會固化之樹脂形式之 α - (3 - 氯丙基磺醯基氧基亞胺基) - 噻吩 - 2 - 乙腈之順式及反式異構物混合物 ($^1\text{H} - \text{NMR}$) , 熔點為 56 至 58 $^{\circ}\text{C}$ 。

元素分析 :	C_9	H_9	Cl	N_2	O_3	S_2	(292 · 76)
	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]			
計算值	36 · 92	3 · 10	9 · 57	21 · 90			
實際值	36 · 71	3 · 19	9 · 20	21 · 99			

實例 1 2 : α - (三氟甲基磺醯基氧基亞胺基) - 噻吩 - 2 - 乙腈

將 10 克 (0 · 065 莫耳) 之 α - 羥基亞胺基 - 噻吩 - 2 - 乙腈懸浮於 100 毫升二氯甲烷 , 然後加入 5 · 2 克 (0 · 065 莫耳) 吡啶。然後 , 在 - 30 $^{\circ}\text{C}$ 至 - 20 $^{\circ}\text{C}$ 對懸浮物滴加入 19 · 5 克 (0 · 07 莫耳) 三氟甲酸酐溶液。添加完畢之後 , 在 - 20 $^{\circ}\text{C}$ 攪拌混合物 1 小時 , 然

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (42)

後在室溫下攪隔夜。接著，將反應混合物倒入冰／水上，以二氯甲烷萃取水相，以硫酸鎂乾燥混合有機相。粗製產物經矽膠過濾（沖提液為醋酸乙酯），溶液在 0 至 5℃ 濃縮及貯存。經過一段時間後，得到 5 克（26%）之微棕色結晶形式之 α - （三氟甲基磺醯基氧基亞胺基） - 噻吩 - 2 - 乙腈沈澱物，熔點為 47 至 48℃。 ¹ H - NMR 光譜顯示其為 1：1 順式及反式異構物混合物。

元素分析：C₇H₃F₃N₂O₃S₂（284.23）

	C〔%〕	H〔%〕	N〔%〕	S〔%〕
計算值	29.59	1.06	9.86	22.56
實際值	29.92	1.11	9.89	22.61

實例 13 至 14

大致上依照實例 1.2 之程序製備以下實例，其係使 α - 羥基亞胺 - 4 - 甲氧基苄基氰化物與相對應磺氯化物反應。

實例 13： α - （辛基磺醯基氧基亞胺基） - 4 - 甲氧基苄基氰化物

係得自於 α - 羥基亞胺基 - 4 - 甲氧基苄基氰化物與 1 - 辛烷磺醯基氯化物之反應。在矽膠上進行色層分析（沖提液為己烷：醋酸乙酯為 4：1），得到產率 77% 呈微黃色 - 橙色黏稠油之 α - （辛基磺醯基氧基亞胺基） -

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (43)

4 - 甲氧基苄基氰化物 (¹ H - N M R 分析) 之順式及反式異構物之 63 : 37 混合物。

元素分析 : C₁₇ H₂₄ N₂ O₄ S (352.45)

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
計算值	57.93	6.86	7.95	9.10
實際值	58.19	7.02	7.69	8.90

實例 14 : α - (3 - 氯丙基磺醯基氧基亞胺基) - 4 - 甲氧基苄基氰化物

係得自於 α - 羥基亞胺基 - 4 - 甲氧基苄基氰化物與 3 - 氯丙烷磺醯基氯化物之反應。在矽膠上進行色層分析 (沖提液為己烷 : 醋酸乙酯為 4 : 1) , 得到產率 50 % 呈微黃色 - 橙色黏稠油之 α - (3 - 氯丙基磺醯基氧基亞胺基) - 4 - 甲氧基苄基氰化物 (¹ H - N M R 分析) 之順式及反式異構物之 58 : 42 混合物 (實例 14 a) 。
元素分析 : C₁₂ H₁₃ C l N₂ O₄ S (316.76)

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
計算值	45.50	4.14	8.84	10.12
實際值	46.21	4.02	9.52	9.93

第二次色層分析餾份得到產率為 7 % 之微黃色黏稠油之 α - (3 - 氯丙基磺醯基氧基亞胺基) - 4 - 甲氧基苄基氰化物之 87 : 13 順式及反式異構物混合物 (實例 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

款

五、發明說明 (44)

4 b) 。

元素分析：	C ₁₂	H ₁₃	Cl	N ₂	O ₄	S	(316.76
	C [%]	H [%]		N [%]		S [%]	
計算值	45.50	4.14		8.84		10.12	
實際值	45.82	4.11		9.08		9.97	

實例 15：製備光阻

混合 65 份聚乙炔基酚（重量分子量為 4000，
Maruzen Chemicals），30 份六（甲氧基甲基）三聚氰醯
胺（Cymel ® 303，Cyanamid）和 5 份接受試驗化合物，將 2
· 5 克此混合物溶於 7 · 5 克含 1000 ppm 流動控制
劑（FC430）之 1 - 甲氧基 - 2 - 丙基醋酸酯。此溶
液在 5000 轉／分鐘之下於 30 秒內被旋轉塗覆於經拋
光及六甲基二矽氮烷處理之直徑為 10 · 2 公分（4 英吋）
矽晶片，塗覆厚度為 1 微米。經塗覆的晶片在 110℃
熱板上乾燥 60 秒，除去溶劑，得到約 1 微米厚薄膜。如
此得到的樣品透過含不同灰色度區域之光罩以似影像樣態
被照射，其係使用可選擇性讓對 365 奈米波長光透過
（Canon PLA 501，汞高壓燈）之干擾濾色器。然後將樣品加
熱到 110℃ 達 60 秒，以便藉由輻射所產生酸的催化作
用在經照射區域之交聯。然後在 2 · 38% 四甲基氫氧化
銨溶液中進行顯影 60 秒。然後決定需要達成相當於顯影
之前厚度之顯影後薄膜厚度的輻射劑量。使用 Zeiss

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (45)

Axiotron(白光干擾)測定薄膜厚度。所需要輻射劑量愈低，潛在性光硬化劑愈具反應性。結果列於表 1，此表顯示使用本發明光硬化劑會得到高敏度之負光阻。

表 1

實 例 光 硬 化 劑	365nm敏 度 [mJ / cm ²]
1	1 3
2	1 4
6	4 0
7 a	4 0
8	4 5
9 a	3 0
1 0 a	5 0
1 1	5 0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (46)

1 3	1 5
1 4 a	1 5

實例 1 6：製備正光阻

1 6 a：結合劑之製備係大致上依類似於U. Schadel i 等
人之美國專利第 5 5 5 8 9 7 8 (1 9 9 6) 進行：由四
氫－2 H－吡喃氧基苯乙烯，N－羥基甲基馬來醯亞胺和
N－乙醯氧基甲基馬來醯亞胺之三聚合物。在 1 0 0 0 毫
升之廣口燒瓶中在氮氣大氣及 6 0 ℃之下，5 6 . 2 9 克
(2 7 6 毫莫耳) 四氫－2 H－吡喃氧基苯乙烯，8 . 7 6
克 (5 8 毫莫耳) N－羥基甲基馬來醯亞胺和 3 5 . 0 0
克 (2 0 7 毫莫耳) N－乙醯氧基甲基馬來醯亞胺及 4 . 0
克二苯醯基過氧化物在 4 0 0 毫升四氫呋喃所形成的溶液
被攪拌 4 小時。之三聚合物。冷卻反應溶液，然後以 2 升
甲醇使之沈澱。過濾所形成的沈澱，在真空 (2 0 毫巴)
中乾燥，得到 8 8 . 1 克 (理論值之 8 8 %) 的白色粉末。

G P C (聚苯乙烯校正)：數目平均分子量為 1 0 6 0 0
，重量平均分子量為 6 7 8 0 0，P D 為 6 . 4

T G A (1 0 ℃ / 分鐘)：1 7 0 至 2 5 0 ℃之間的重量
損失為 2 5 %。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (47)

1 G b : 製備正 i 線光阻

1 G b · 1 : 製備一種光阻溶液，其係溶解 0.98 克實例 1 G a 聚合物和 20 毫克實例 1 之光起始劑於 6 克之 1-甲氧基-2-醋酸丙酯。此溶液在 1300 轉/分鐘之下被旋轉塗覆於直徑為 3 英吋矽晶片，接著在 100℃ 乾燥 1 分鐘，製得 1.1 微米塗覆厚度之薄膜。使用 Ushio UXN-502MD 型汞蒸氣燈，透過窄頻干擾濾器及鉻/石英光罩以 365 奈米及 36 mJ/cm² 劑量對薄膜進行影像樣態照射。然後晶片在熱板上加熱 1 分鐘到 100℃，然後在 0.262 N 之四甲基氫氧化銨在水中之溶液中顯影，先前經照射之光阻薄膜區域溶解，但是仍剩下未經照射之區域。所得到之光罩之正影像具備優良之解析度。

1 G · b · 2 : 光阻溶液之製備，係溶解 0.98 克實例 1 G a 聚合物和 20 毫克實例 2 之光起始劑於 6 克之 1-甲氧基-2-醋酸丙酯。此溶液在 1300 轉/分鐘之下被旋轉塗覆於直徑為 3 英吋矽晶片，接著在 100℃ 乾燥 1 分鐘，製得 1.1 微米塗覆厚度之薄膜。使用 Ushio UXN-502MD 型汞蒸氣燈，透過窄頻干擾濾器及鉻/石英光罩以 365 奈米及 32 mJ/cm² 劑量對薄膜進行影像樣態照射。然後晶片在熱板上加熱 1 分鐘到 100℃，然後在 0.262 N 之四甲基氫氧化銨在水中之溶液中顯影，先前經照射之光阻薄膜區域溶解，但是仍剩下未經照射之區域。所得到之光罩之正影像具備優良之解析度。

五、發明說明 (48)

1 G · b · 3 : 光阻溶液之製備，係溶解 0 · 9 8 克實例 1 6 a 聚合物和 2 0 毫克實例 6 之光起始劑於 6 克之 1 - 甲氧基 - 2 - 醋酸丙酯。此溶液在 1 3 0 0 轉 / 分鐘之下被旋轉塗覆於直徑為 3 英吋矽晶片，接著在 1 0 0 °C 乾燥 1 分鐘，製得 1 · 1 微米塗覆厚度之薄膜。使用 Ushio UXM-502MD 型汞蒸氣燈，透過窄頻干擾濾器及鉻 / 石英光罩以 3 6 5 奈米及 7 2 m J / c m ² 劑量對薄膜進行影像樣態照射。然後晶片在熱板上加熱 1 分鐘到 1 0 0 °C，然後在 0 · 2 6 2 N 之四甲基氫氧化銨在水中之溶液中顯影，先前經照射之光阻薄膜區域溶解，但是仍剩下未經照射之區域。所得到之光罩之正影像具備優良之解析度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

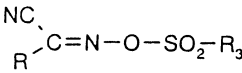
訂

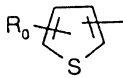
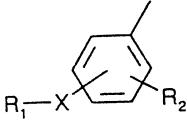
四、中文發明摘要 (發明之名稱：

)

用於高敏度的高解析度 i 線光阻之烷基磺醯肟

本發明敘述式 1 肟烷基磺酸酯化合物的應用



其中 R 為萘基， 或  ;

R₀ 為 R₁ - X 或 R₂ ；

X 為直接鍵，氧原子或硫原子；

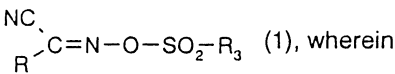
R₁ 為氫，(C₁ - C₄) 烷基或未經取代或經選自包括氯，溴，(C₁ - C₄) 烷基和 (C₁ - C₄) 烷氧

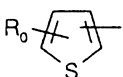
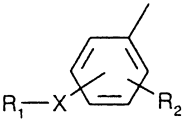
英文發明摘要 (發明之名稱：

)

Alkylsulfonyloximes for high-resolution i-line photoresists of high sensitivity

The invention describes the use of oxime alkyl sulfonate compounds of formula 1



R is naphthyl,  or  ;

R₀ is either an R₁-X group or R₂;

X is a direct bond, an oxygen atom or a sulfur atom;

R₁ is hydrogen, C₁-C₄alkyl or a phenyl group which is unsubstituted or substituted by a substituent selected from the group consisting of chloro, bromo, C₁-C₄alkyl and C₁-C₄-

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

基的組群取代的苯基；

R₂ 為氫或 (C₁ - C₄) 烷基；和

R₃ 為直鏈或支鏈 (C₁ - C₁₂) 烷基，其未經取代或經一或多個鹵原子取代；

此化合物係作為化學放大光阻的光敏性酸產生劑，在鹼性媒介中可顯影且對波長為340至390奈米的輻射以及上述波長範圍的相對應組成的正及負光阻具敏性。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

alkyloxy;

R₂ is hydrogen or C₁-C₄alkyl; and

R₃ is straight-chain or branched C₁-C₁₂alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more than one halogen atom;

as photosensitive acid generator in a chemically amplified photoresist which is developable in alkaline medium and which is sensitive to radiation at a wavelength of 340 to 390 nanometers and correspondingly composed positive and negative photoresists for the above-mentioned wavelength range.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

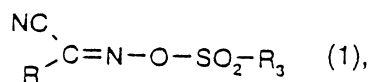
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

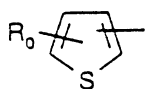
六、申請專利範圍

2. 如申請專利範圍第 1 項的組成物，其除了成份 (c) 以外，包括其它光起始劑、敏化劑及／或添加劑。

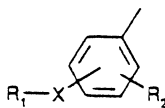
3. 一種式 (1) 的肪烷基磺酸酯化合物，



其中 R 為萘基，



或



R₀ 為 R₁ - X 基或 R₂ ；

X 為直接鍵或氧原子；

R₁ 為氫，未經取代或經苯基、OH 或 (C₁ - C₄) 烷氧基取代的或可被 - O - 原子間斷的 (C₁ - C₄) 烷基，或 R₁ 為未經取代或經選自包括氫，溴，(C₁ - C₄) 烷基和 (C₁ - C₄) 烷氧基的組群之取代基取代的苯基；

R₂ 為氫或 (C₁ - C₄) 烷基；和

R₃ 為直鏈或支鏈 (C₁ - C₁₂) 烷基，其為未經取代或經一或多個鹵原子取代，或為苯基 - (C₁ - C₂) 烷基或坎培基；其係在對達 390 奈米波長輻射敏感之光阻中作為光敏性酸產生劑。

4. 一種化學放大正光阻，其可在鹼性媒介中顯影及對 340 至 390 奈米波長範圍的輻射敏感，該光阻係以

六、申請專利範圍

作為光敏性酸產生劑的肪烷基磺酸酯為基礎，並含有作為肪烷基磺酸酯之如申請專利範圍第3項所述式(1)化合物。

5. 一種化學放大負光阻，其可在鹼性媒介中顯影及對340至390奈米波長範圍的輻射敏感，該光阻係以作為光敏性酸產生劑的肪烷基磺酸酯為基礎，並含有作為肪烷基磺酸酯之如申請專利範圍第3項所述式(1)化合物。

6. 如申請專利範圍第5項的負光阻，其包括1%至15%重量的式(1)之肪烷基磺酸酯，40%至80%重量的作為結合劑的可溶於鹼之酚樹脂，以及5%至30%重量的作為交聯劑的胺樹脂，上述百分比係相對於組成物的固體含量而言。

7. 如申請專利範圍第6項的負光阻，其包括高純度或工業形式之N-甲氧基甲基三聚氰醯胺或四甲氧基甲基甘脲和N,N'-二甲氧基甲基糖醛作為胺樹脂。

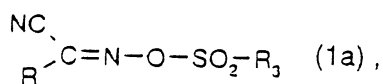
8. 如申請專利範圍第4項的正光阻，其包括0.5%至25%重量的式(1)化合物以及75%至99.5%重量之化合物，該化合物可實質上防止組成物溶於鹼性

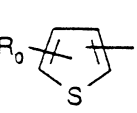
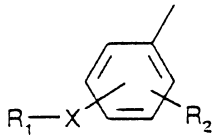
六、申請專利範圍

顯影劑中，但是此化合物在酸存在之下會以一種殘留的反應產物可溶於顯影劑中的方式被切斷，及／或造成完全不溶於顯影劑之耐酸性額外結合劑以溶於顯影劑中，上述百分比係相對於組成物的固體含量言。

9．如申請專利範圍第1項的組成物，其係用於製造印刷板、濾色器、光阻材料以及影像記錄材料。

10．一種式(1a)化合物，



其中 R 為萘基， 或  ；

R₀ 為 R₁-X 基或 R₂ ；

X 為直接鍵或氧原子或硫原子；

R₁ 為氫，(C₁-C₄) 烷基或未經取代或經選自包括氯，溴，(C₁-C₄) 烷基和 (C₁-C₄) 烷氧基的組群之取代基取代的苯基；

R₂ 為氫或 (C₁-C₄) 烷基；和

R₃ 為直鏈或支鏈 (C₁-C₁₂) 烷基，其為未經取代或經一或多個鹵原子取代，其條件為如果 R₃ 為甲基，R 不為萘基，苯基或 3-噁嗪基。

六、申請專利範圍

11. 如申請專利範圍第10項的式(1a)化合物，其為 α -(甲基磺醯氧基亞胺基)-4-甲氧基苄基氰化物， α -(甲基磺醯氧基亞胺基)-3-甲氧基苄基氰化物)， α -(甲基磺醯氧基亞胺基)-4-甲基苄基氰化物， α -(甲基磺醯氧基亞胺基)噻吩-2-乙腈， α -(異丙基磺醯氧基亞胺基)噻吩-2-乙腈， α -(丁基磺醯氧基亞胺基)噻吩-2-乙腈， α -(辛基磺醯氧基亞胺基)噻吩-2-乙腈， α -(十二基磺醯氧基亞胺基)噻吩-2-乙腈， α -(3-氯丙基磺醯氧基亞胺基)噻吩-2-乙腈， α -(三氟甲基磺醯氧基亞胺基)噻吩-2-乙腈， α -(辛基磺醯氧基亞胺基)-4-甲氧基苄基氰化物， α -(3-氯丙基磺醯氧基亞胺基)-4-甲氧基苄基氰化物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (1)

82112

本發明係關於一種特定的肪烷基磺酸酯化合物，也就是含有結構單元 $\text{>C=N-O-SO}_2\text{-烷基}$ 的化合物，以及其作為光敏性酸產生劑在化學放大光阻、印刷板，濾色器或可以在鹼性媒介中顯影的影像記錄材料方面的應用，其在作為相對應正光阻中溶解抑制劑的應用，以及一種使用此類光阻，印刷板或影像記錄材料製造影像的方法。

應理解化學放大光阻意味著一種光阻組成物，其光敏性成份在經輻射照射時只會產生催化至少一種光阻的酸敏性成份的化學反應所需要數量的酸，結果是光阻經照射和未經照射區域之間首先形成最終的溶解度差異。

以數量眾多的光敏性肪磺酸酯和傳統酸硬化樹脂為基礎的工業塗料配方在 U S - A - 4 5 4 0 5 9 8 中多有揭示。這些配方首先在光化光之下硬化，特別是在波長為 2 5 0 至 4 0 0 奈米的照射範圍。肪磺酸酯產生酸，所以能夠產生熱硬化，使材料也在習用溶劑中變成不溶解，即使在相當低溫之下也是如此。無法從相對應光阻薄膜的影像樣態曝光或相關問題加以推論，以及無法從落在本專利說明書的屬性範圍內的眾多配方的影像問題加以推論。肪磺酸酯（在水性鹼性顯影液中的溶解度甚低）可在經過照射之下轉換成為自由態酸的可溶解形式。與合適的成膜樹脂混合之後，因此可作為製造正光阻的溶解抑制劑。

以肪磺酸酯和可溶於鹼性的結合劑為基礎的傳統正光阻組成物，典型為甲酚酚醛或羥基甲基丙烯酸酯／丙烯酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

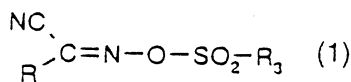
訂
線

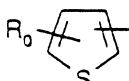
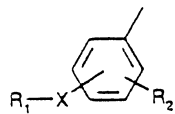
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1. 一種可被具有 340 至 390 奈米波長之光活化的組成物，其包括：

- (a) 至少一種化合物，其可被酸作用交聯及／或
- (b) 至少一種化合物，其在酸作用之下改變其溶解度，
- 和
- (c) 作為光起始劑的至少一種式 (1) 化合物，



其中 R 為萘基， 或  ；

R₀ 為 R₁ - X 基或 R₂ ；

X 為直接鍵或氧原子；

R₁ 為氫，未經取代或經苯基、OH 或 (C₁ - C₄) 烷氧基取代的或被 - O - 原子間斷的 (C₁ - C₄) 烷基，或 R₁ 為未經取代或經選自包括氫，溴，(C₁ - C₄) 烷基和 (C₁ - C₄) 烷氧基的組群之取代基取代的苯基；R₂ 為氫或 (C₁ - C₄) 烷基；和

R₃ 為直鏈或支鏈 (C₁ - C₁₂) 烷基，其為未經取代或經一或多個鹵原子取代，或為苯基 - (C₁ - C₂) 烷基或坎培基 (campheryl)。