

|      |               |
|------|---------------|
| 申請日期 | 91 年 2 月 27 日 |
| 案 號  | 91103644      |
| 類 別  |               |

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書  
新 型

|              |               |                            |
|--------------|---------------|----------------------------|
| 一、發明<br>新型名稱 | 中 文           |                            |
|              | 英 文           |                            |
| 二、發明人<br>創作人 | 姓 名           | (4) 久保田透<br>(5) 久保田泰文      |
|              | 國 籍           | (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          | (5) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八一一 |
| 三、申請人        | 姓 名<br>(名稱)   |                            |
|              | 國 籍           |                            |
|              | 住、居所<br>(事務所) |                            |
|              | 代 表 人<br>姓 名  |                            |

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 2001 年 3 月 1 日 2001-056543 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 1 )

### 【發明之技術領域】

本發明係有關半導體等製造步驟中微細加工所使用之光阻材料，特別是作為增強化學性正型光阻材料基礎樹脂使用之含矽高分子化合物，及使用遠紫外線、KrF等離子雷射光(248nm)、ArF等離子雷射光(193nm)、F<sub>2</sub>雷射光(157nm)、電子線、X光等為曝光光源之光阻材料，特別是增強化學性正型光阻材料，及圖型之形成方法等發明。

### 【先前技術】

近年來，隨著LSI之高集積化及高速度化，圖型線路之微細化正急遽地進行。微細化急遽進步化之背景，例如投影透鏡之高NA化，提昇透鏡之性能，短波長化等。特別是由i線(365nm)至KrF(248nm)之短波化為此產業帶來極大之變革，其造成0.18μm線路之介面亦可達量產之程度。對於高感度化中，以氧作為觸媒之增強化學性正型光阻材料(特公平2-27660號，特開昭63-27829號公報等內容)，因具有極優良之特徵，故已成為遠紫外線蝕刻印刷中主流之光阻材料。

KrF等離子雷射用光阻材料，一般係由0.3微米製程開始，經過0.25微米製程，目前已適用於0.18微米之量產製程，甚至已開始試產0.15微米之製程，並且已對0.13微米之製程進行研究，相信微

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 2 )

細化之速度已逐漸加速中。由 KrF 等離子雷射至 ArF 等離子雷射 ( 193 nm ) 之短波長化，已可期待設計之線路寬度降至 0.13  $\mu$ m 以下，但因以往使用酚醛或聚乙烯苯酚系之樹脂於波長 193 nm 附近具有極強之光吸收帶，故無法作為光阻用之基礎樹脂使用。在欲確保光透過性與必要之乾蝕刻耐性下，已對丙烯酸樹脂或環烯烴系之脂環系樹脂進行研究 ( 特開平 9 - 73173 號，特開平 10 - 10739 號，特開平 9 - 230595 號，WO 97 / 33198 號公報等 )。

又，有關可達成 0.10  $\mu$ m 以下微細化線路之 F<sub>2</sub> 雷射 ( 157 nm )，對於確保光透過性將更加困難，例如丙烯酸樹脂完全不能透過光線，環烯烴系於與羰基鍵結之化合物以之亦具有強大之吸收。具有苯環之聚合物，於波長 160 nm 附近，其透過率有少許提昇，但離實用價值仍極為遙遠。於單層光組中，已知若降低苯環所代表之碳 - 碳雙鍵與以羰基為代表之碳 - 氧雙鍵，為確保透過率之必要條件 ( International Work Shop 157nm Lithography MIT-LL Boston, MA May 5, 1999 )。又，為提高透過率時，已知導入氟可顯示出較佳效果 ( J. Vac. Sci. Technol. B 17 ( 6 ), Nov/Dec 1999 )，且有提出許多光阻用之含氟聚合物 ( J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 13 No.4 ( 2000 ) p657-664; and Vol. 13 No.4 ( 2000 ) p451-458 )，但仍未能達到 KrF 曝光使用之聚羥基苯乙烯及其衍生物、ArF 曝光使用之聚 ( 甲基 ) 丙烯酸衍生物或聚環烯烴衍生物之透過

( 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 )

裝

訂

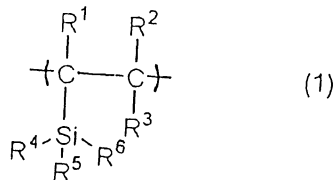
線

## 五、發明說明 ( 6 )

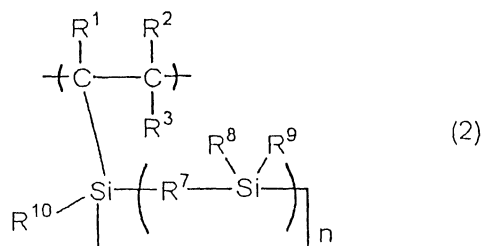
即，本發明係提供係下記高分子化合物、光阻材料及圖形之形成方法。

申請項 1：

一種含矽之高分子化合物，其特徵係含有式 ( 1 ) 及 / 或式 ( 2 ) 所示重複單位者；



( 式中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  為氫原子、或碳數 1 至 10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基， $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  為相同或不同之碳數 1 至 20 之烷基、鹵烷基、碳數 6 至 20 之芳基、或與式中之矽原子形成矽氧烷鍵結或以矽伸烷基鍵結之含矽基 )



( 式中， $\text{R}^7$  為氧原子， $\text{R}^8$  至  $\text{R}^{10}$  為相同或不同之碳數 1 至 10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、氟化之烷基或芳基， $n$  為 2 至 10 之整數， $\text{R}^1$  至  $\text{R}^3$  具有與上記相同之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

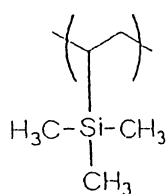
訂

## 五、發明說明 ( 7 )

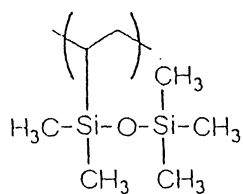
意義)。

申請項 2：

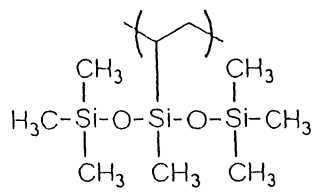
如申請專利範圍第 1 項之含矽之高分子化合物，其中式 ( 1 ) 所示含矽之重複單位係由下記式 ( 1 ) - 1 至 ( 1 ) - 8 所選出者；



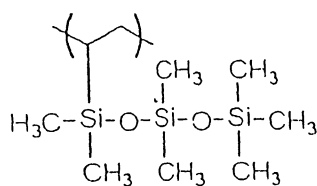
(1)-1



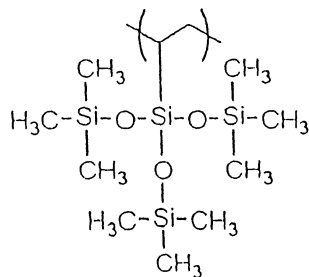
(1)-2



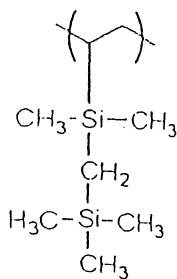
(1)-3



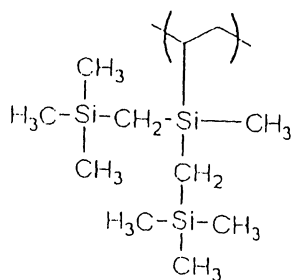
(1)-4



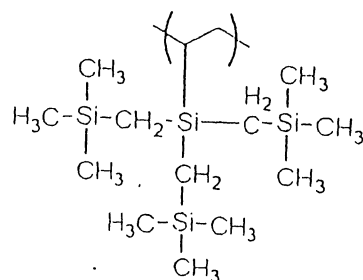
(1)-5



(1)-6



(1)-7



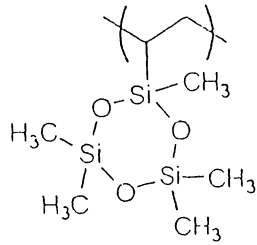
(1)-8

又，式 ( 2 ) 所示含矽之重複單位係由下記式 ( 2 ) - 1 至 ( 2 ) - 4 所選出者；

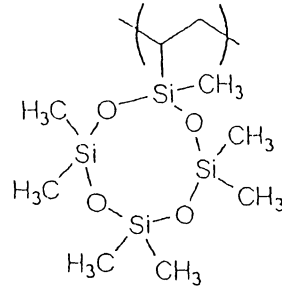
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

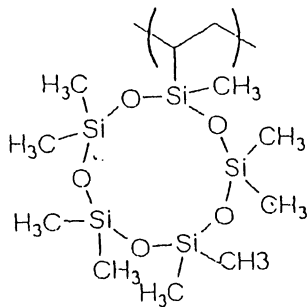
## 五、發明說明 ( 8 )



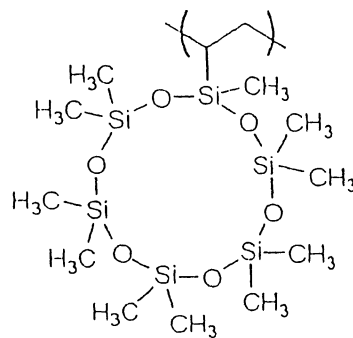
(2)-1



(2)-2



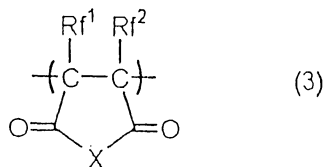
(2)-3



(2)-4

## 申請項 3：

如申請專利範圍第 1 項之含矽之高分子化合物，其尚含有式 ( 3 ) 所示重複單位；



(3)

( 式中，X 為氧原子、硫原子、或為  $-N R-$ ，R 為氫原子、羥基、碳數 1 至 10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、或芳基，亦可含有酸不穩定基， $R f^1$ 、 $R f^2$  可為相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

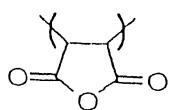
訂

## 五、發明說明 ( 9 )

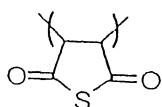
同或不同之氫原子、氟原子、或三氟甲基)。

申請 4：

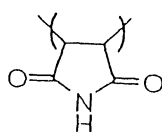
如申請專利範圍第3項之含矽之高分子化合物，其中式(3)所示重複單位係由(3)-1至(3)-11所選出者；



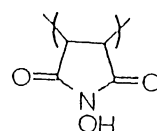
(3)-1



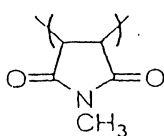
(3)-2



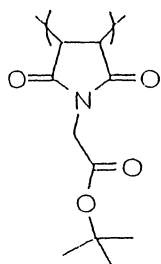
(3)-3



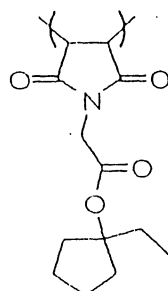
(3)-4



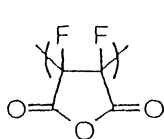
(3)-5



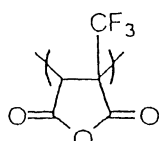
(3)-6



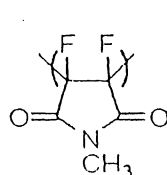
(3)-7



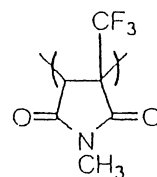
(3)-8



(3)-9



(3)-10



(3)-11

申請項 5：

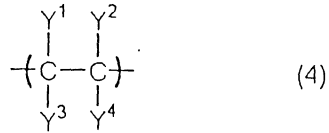
如申請專利範圍第1至第4項中任一項之含矽之高分子化合物，其尚含有式(4)所示重複單位；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



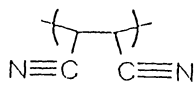
## 五、發明說明 ( 10 )



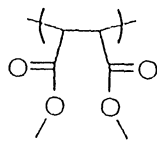
( 式中， $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$ 、 $\text{Y}^4$  各自為氫原子、氟原子、氯原子、溴原子、氰基、烷氧羰基、氟取代烷基、或氟取代烷氧羰基，其可為相同或不同 )。

申請項 6：

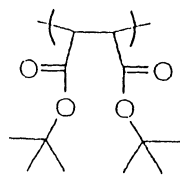
如申請專利範圍第 5 項之含矽之高分子化合物，其中式 ( 4 ) 之重複單位係由 ( 4 ) - 1 至 ( 4 ) - 10 所選出者；



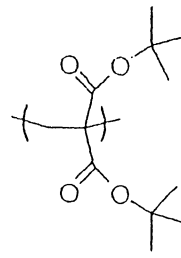
(4)-1



(4)-2



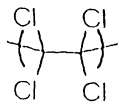
(4)-3



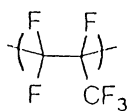
(4)-4



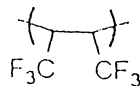
(4)-5



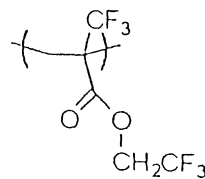
(4)-6



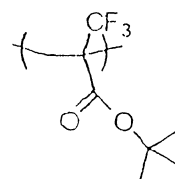
(4)-7



(4)-8



(4)-9



(4)-10

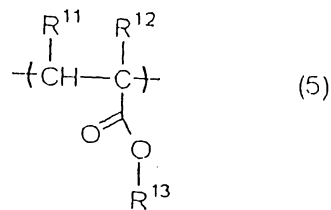
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 11 )

申請項 7：

如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之含矽之高分子化合物，其尚含有式 ( 5 ) 所示重複單位；



( 式中， $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$  為氫原子、碳數 1 至 10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基， $\text{R}^{13}$  為酸不穩定基或密著性基 )

申請項 8：

一種光阻材料，其係含有申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之高分子化合物者。

申請項 9：

一種增強化學性正型光阻材料，其係含有

( 1 ) 申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之高分子化合物，

( 2 ) 酸產生劑，

( 3 ) 有機溶劑。

申請項 10：

如申請專利範圍第 9 項之光阻材料，其尚含有溶解阻礙劑。

申請項 11：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 12 )

如申請專利範圍第 9 或 10 項之光阻材料，其尚含有鹼性化合物。

申請項 12：

一種圖型之形成方法，其特徵係包含

(1) 將申請專利範圍第 8 至 11 項中任一項之光阻材料塗佈於基板上以形成光阻層之步驟，

(2) 隨後於加熱處理後，介由光罩使用波長 300 nm 以下之高能線或電子線進行曝光之步驟與，

(3) 必要時於加熱處理後，對光阻層使用顯影液進行顯影之步驟。

申請項 13：

一種光阻圖型之形成方法，其特徵係包含

(1) 將層合於底層基板上之被加工基板上，介由有機膜將申請專利範圍第 8 至 11 項中任一項之光阻材料塗佈於基板上以形成光阻層之步驟，

(2) 隨後於加熱處理後，將光阻層介由光罩使用波長 300 nm 以下之高能線或電子線進行曝光之步驟與，

(3) 必要時於加熱處理後，對光阻層使用顯影液進行顯影之步驟，

(4) 以包含氧電漿蝕刻之蝕刻方法，對上記去除光阻層之部分的有機膜及被加工基板進行加工者。

申請項 14：

如申請專利範圍第 13 項之圖型之形成方法，其中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 13 )

有機膜係為酚醛清漆樹脂或聚苯乙烯。

申請項 15：

一種光阻圖型之形成方法，其特徵係包含

(1) 將層合於底層基板上之被加工基板上，將申請專利範圍第 8 至 11 項中任一項之光阻材料塗佈於基板上以形成光阻層之步驟，

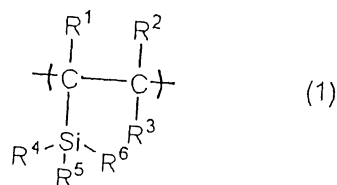
(2) 隨後於加熱處理後，將光阻層介由光罩使用波長 300 nm 以下之高能線或電子線進行曝光之步驟與，

(3) 必要時於加熱處理後，對光阻層使用顯影液進行顯影之步驟，

(4) 以包含氯或溴之鹵素氣體進行蝕刻，對上記去除光阻層之部分的被加工基板進行加工者。

以下，將對本發明作更詳細之說明。

本發明之含矽之高分子化合物，係包含式 (1) 及／或式 (2) 所示重複單位者；



(式中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  為氫原子、或碳數 1 至 10、特別是 1 至 5 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基， $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  為相同或不同之碳數 1 至 20 之烷基、鹵烷基、碳數

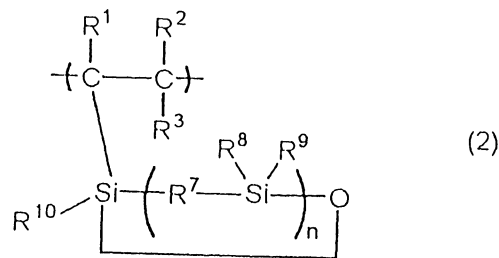
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

頁

## 五、發明說明 ( 14 )

6 至 20 之芳基、或與式中之矽原子形成矽氧烷鍵結或以矽伸烷基鍵結之含矽基)



(式中， $\text{R}^7$  為氧原子， $\text{R}^8$  至  $\text{R}^{10}$  為相同或不同之碳數 1 至 10、特別是 1 至 5 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、氟化烷基、或碳數 6 至 20、特別是 6 至 12 之芳基， $n$  為 2 至 10、特別是 2 至 8 之整數， $\text{R}^1$  至  $\text{R}^3$  具有與上記相同之意義)。

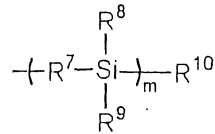
其中，烷基例如甲基、乙基、丙基、異丙基、 $n$ -丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、環戊基、己基、環己基、辛基、十一烷基、十二烷基等，鹵烷基例如上記烷基中氫原子之一部份或全部受氟原子、溴原子等鹵原子所取代者，特別是氟化烷基例如，上記烷基中氫原子之一部份或全部受氟原子所取代之三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、1,1,2,2,3,3,3-七氟丙基等。芳基例如苯基、二甲苯基、甲苯基、萘基等，伸烷基、伸芳基例如上記烷基、芳基中解離 1 個與碳原子鍵結之基等。

又，與矽原子形成矽氧烷鍵結或矽伸烷基鍵結之含矽基，例如下記所示者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

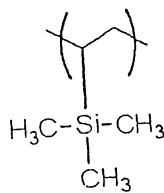
訂

## 五、發明說明 ( 15 )

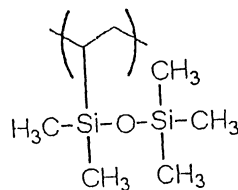


( 式中， $\text{R}^7$  至  $\text{R}^{10}$  具有與上記相同之意義， $m$  為 1 至 10，特別是 1 至 6 之整數 )。

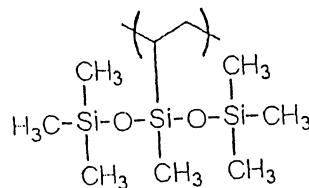
式 ( 1 ) 所示含矽之重複單位之例示，如下記式 ( 1 ) - 1 至 ( 1 ) - 8 所示者。



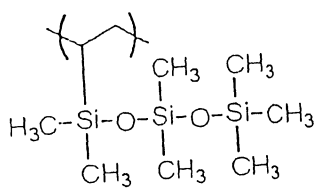
(1)-1



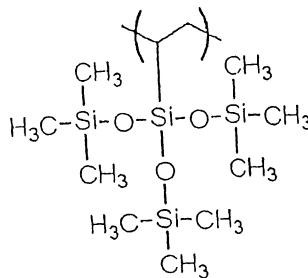
(1)-2



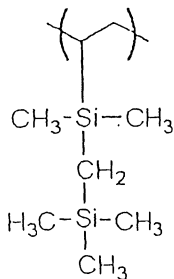
(1)-3



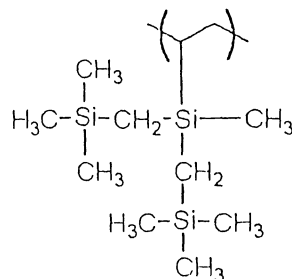
(1)-4



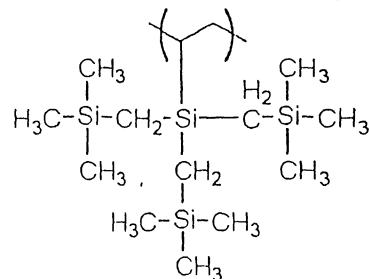
(1)-5



(1)-6



(1)-7



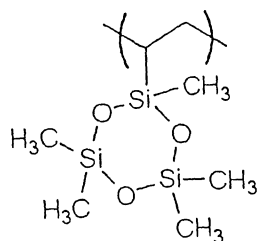
(1)-8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

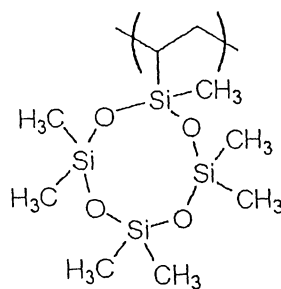
訂

## 五、發明說明 ( 16 )

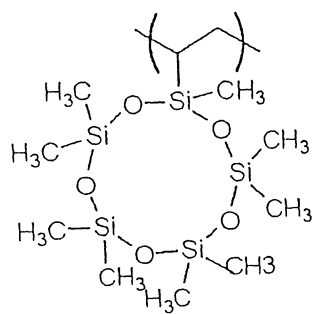
又，式 ( 2 ) 所示含矽之重複單位之例示，如下記式 ( 2 ) - 1 至 ( 2 ) - 4 所示者。



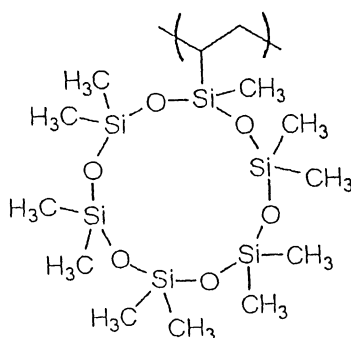
(2)-1



(2)-2



(2)-3



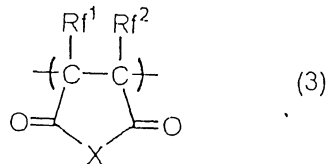
(2)-4

本發明之含矽之高分子化合物，除上記單位 ( 1 ) 、 ( 2 ) 以外，尚包含下記重複單位 ( 3 ) 者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

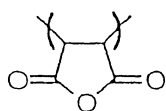
## 五、發明說明 ( 17 )



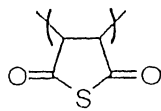
(式中，X 為氧原子、硫原子、或為  $-NR-$ ，R 為氫原子、羥基、碳數 1 至 10、特別是 1 至 6 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、或碳數 6 至 20、特別是 6 至 10 之芳基，含有酸不穩定基之基，例如可為碳數 3 至 12 之烷氧羰烷基， $Rf^1$ 、 $Rf^2$  可為相同或不同之氫原子、氟原子、或三氟甲基)。

其中，R 之烷基例如與上記所述者相同，烷氧羰烷基例如  $-R'-COO-R''$  ( $R'$  為碳數 1 至 3 之伸烷基， $R''$  為碳數 1 至 10，特別是 1 至 7 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基)。

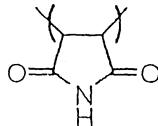
式 (3) 所示重複單位之例示，如 (3)-1 至 (3)-11 所示者。



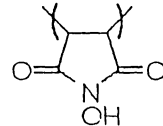
(3)-1



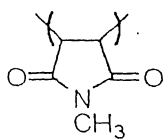
(3)-2



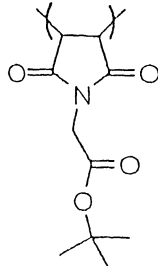
(3)-3



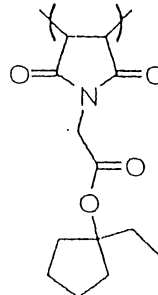
(3)-4



(3)-5



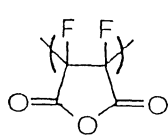
(3)-6



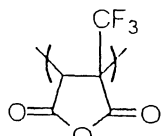
(3)-7



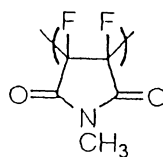
## 五、發明說明 ( 18 )



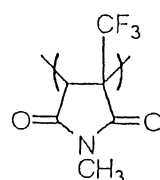
(3)-8



(3)-9

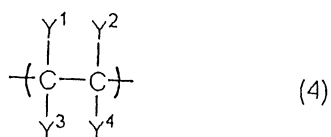


(3)-10



(3)-11

本發明之含矽之高分子化合物，尚含有下記重複單位 ( 4 ) 者。



( 式中， $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$ 、 $\text{Y}^4$  各自為氫原子、氟原子、氯原子、溴原子、氰基、烷氧羰基、氟取代烷基、或氟取代烷氧羰基，其可為相同或不同 )。

其中， $\text{Y}^1$  至  $\text{Y}^4$  之烷氧羰基，例如碳數 2 至 12 者， $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}''$  ( $\text{R}''$  具有與上記相同之意義) 所示者。又，氟取代烷基例如碳數 1 至 10、特別是 1 至 7 之上述之例示，氟取代烷酯基例如碳數 1 至 10、特別是 1 至 7 者，例如三氟乙基、2, 2, 3, 3-四氟丁基、2, 2, 3, 4, 4, 4-六氟丁基等氟取代烷酯基。

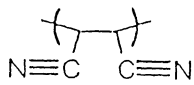
( 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 )

裝

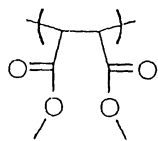
訂

## 五、發明說明 ( 19 )

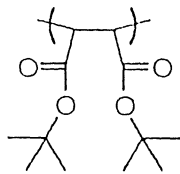
式 ( 4 ) 之重複單位之例示，例如 ( 4 ) - 1 至 ( 4 ) - 10 所示者。



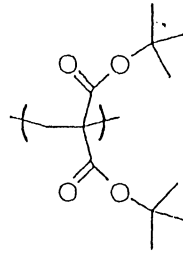
(4)-1



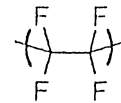
(4)-2



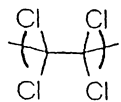
(4)-3



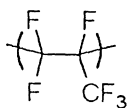
(4)-4



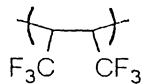
(4)-5



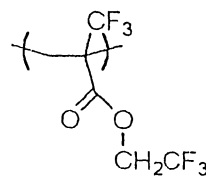
(4)-6



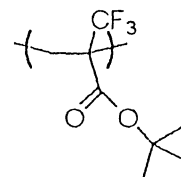
(4)-7



(4)-8

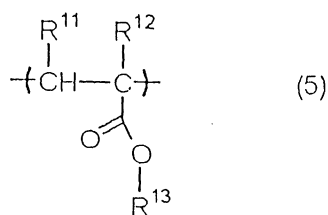


(4)-9



(4)-10

又，本發明之含矽之高分子化合物，除上記單位外，尚含有下記重複單位 ( 5 ) ；



( 式中， $R^{11}$ 、 $R^{12}$  為氫原子、或碳數 1 至 10 之直

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

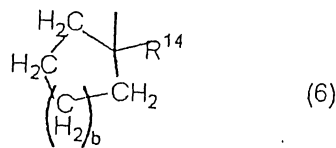
訂

### 五、發明說明 ( 20 )

鏈狀、支鏈狀或環狀烷基， $R^{13}$  為酸不穩定基或密著性基）。

其中，式（5）中， $R^{11}$ 、 $R^{12}$  例如與  $R^1$ 、 $R^2$  相同之內容。

又， $R^{13}$  之酸不穩定基可作各種選擇，但以三級烷基為佳，特別是以下記式（6）、（7）所示之基為更佳。



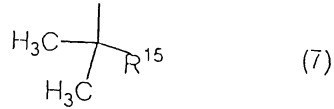
（式中， $R^{14}$  為甲基、乙基、異丙基、環己基、環戊基、乙烯基、乙醯基、苯基、苄基或氰基， $b$  為 0 至 3 之整數）。

式（6）所示環狀烷基，例示如 1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-乙烯基環戊基、1-乙醯基環戊基、1-苯基環戊基、1-氰基環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、1-異丙基環己基、1-乙烯基環己基、1-乙醯基環己基、1-苯基環己基、1-氰基環己基等。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

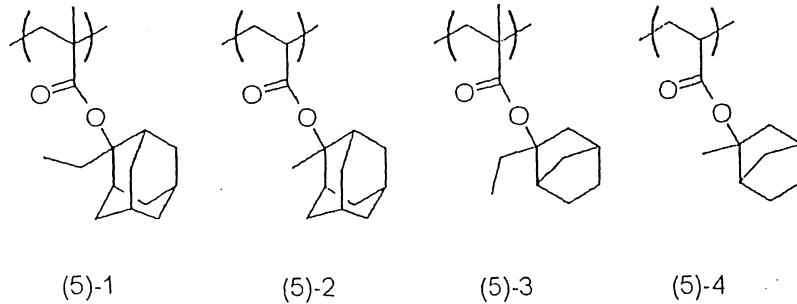
訂

## 五、發明說明 ( 21 )

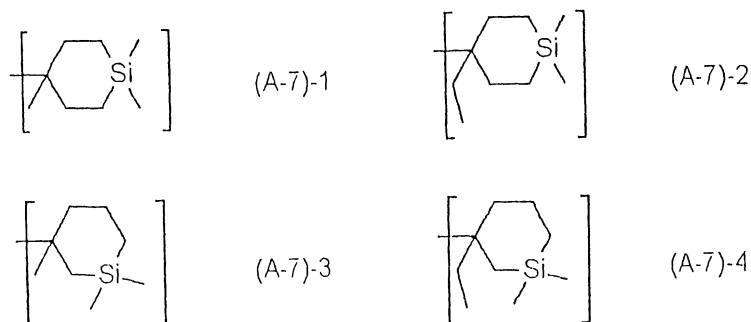


( 式中， $R^{15}$  為甲基、乙基、異丙基、環己基、環戊基、乙烯基、苯基、苄基或氰基 )

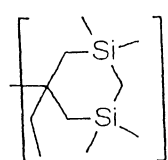
式 ( 7 ) 之具體例如，t - 丁基、1 - 乙烯基二甲基、1 - 苄基二甲基、1 - 苯基二甲基、1 - 氰基二甲基等。又，式 ( 5 ) 之  $R^{13}$  為酸不穩定基之重複單位，，例如下記式 ( 5 ) - 1 至 ( 5 ) - 4 所示三級酯。



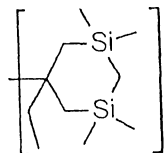
又， $R^{13}$  之酸不穩定基例如可使用下記式 ( A - 7 ) - 1 至 ( A - 7 ) - 6、( A - 8 ) - 1 至 ( A - 8 ) - 6 所示含矽之酸不穩定基。



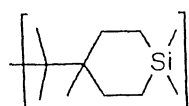
## 五、發明說明 ( 22 )



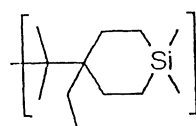
(A-7)-5



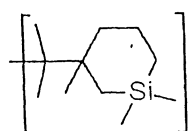
(A-7)-6



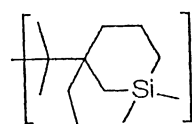
(A-8)-1



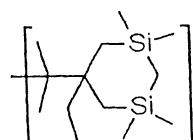
(A-8)-2



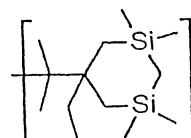
(A-8)-3



(A-8)-4

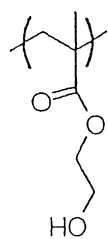


(A-8)-5

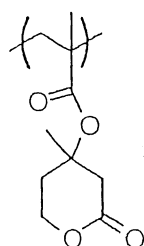


(A-8)-6

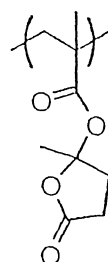
又，式 ( 5 ) 中， $R^{13}$  作為密著性基時，例如可提高本發明之含矽之高分子化合物之密著性。 $R^{13}$  為密著性基時，例如式 ( 5 ) 所示重複單位與，下記式 ( 5 ) - 5 至 ( 5 ) - 11 所示者。



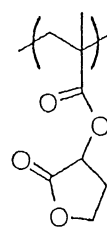
(5)-5



(5)-6

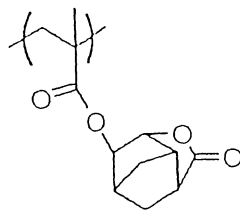


(5)-7

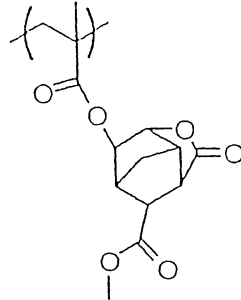


(5)-8

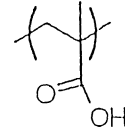
## 五、發明說明 ( 23 )



(5)-9



(5)-10



(5)-11

此些 ( 甲基 ) 丙烯酸酯可含有 1 種 , 或 2 種以上皆可。

本發明之高分子化合物 , 若以式 ( 1 ) 、 ( 2 ) 之含矽單位為  $U^1$  、式 ( 3 ) 之單位為  $U^2$  、式 ( 4 ) 之單位為  $U^3$  、式 ( 5 ) 之單位為  $U^4$  時 , 可以



表示。

此時 ,  $a$  、  $b$  、  $c$  、  $d$  中 ,  $a$  為正數 ,  $b$  、  $c$  、  $d$  為 0 或正數。

$$0 < a / ( a + b + c + d ) \leq 0.9 , \text{ 特別是}$$

$$0.05 \leq a / ( a + b + c + d ) \leq 0.8$$

$$0 \leq b / ( a + b + c + d ) \leq 0.8 、 0 \leq$$

$$c / ( a + b + c + d ) \leq 0.8 、 0.1 \leq$$

$$( b + c ) / ( a + b + c + d ) \leq 0.8 , \text{ 特別是}$$

$$0.3 \leq ( b + c ) / ( a + b + c + d ) \leq 0.7$$

$$0 \leq d / ( a + b + c + d ) \leq 0.9 , \text{ 特別是}$$

$$0.2 \leq d / ( a + b + c + d ) \leq 0.8$$

為佳。 $a$  、  $b$  、  $c$  、  $d$  之值於上記範圍內時可作適當地選擇以控制圖型尺寸、圖型形狀、或蝕刻耐性等。

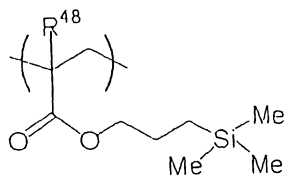
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

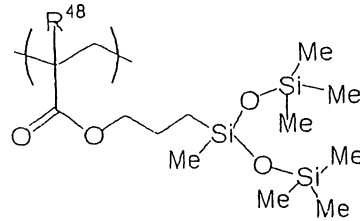
訂

## 五、發明說明 ( 24 )

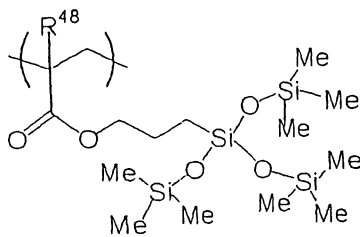
本發明之高分子化合物，為提昇矽含量且提昇對氧電漿之蝕刻耐性為目的時，可再導入下記式 ( Si - 1 ) 至 ( Si - 5 ) 所示重複單位。



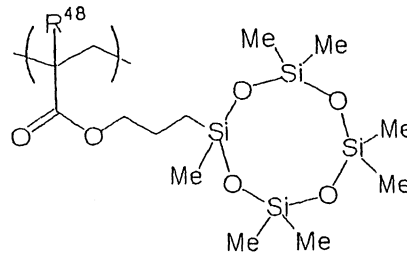
(Si-1)



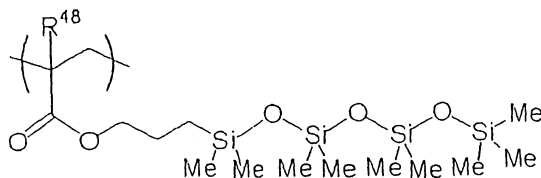
(Si-2)



(Si-3)



(Si-4)



(Si-5)

其中， $R^1$ 之定義與前記內容相同。又，Me為甲基。

本發明之高分子化合物，其重量平均分子量以 1,000 至 500,000，較佳為 2,000 至 30,000 為佳。重量平均分子量過小時，則光阻材料之耐熱性會劣化，過大時則鹼溶解性會降低，於圖型形成後會發生邊緣捲曲之現象。

又，本發明之高分子化合物中，上記式 ( 3 ) 至 ( 5 )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 25 )

之多成分共聚合物之分子量分布 (  $M_w / M_n$  ) 過廣時，因同時存在低分子量或高分子量之聚合物，故曝光後於圖型上極易發現異物，而會有造成圖型形狀惡化之疑慮。因此，圖型線路微細化之程度係受分子量、分子量分布極大之影響，故欲得到適合具有微細圖型尺寸之光阻材料時，所使用之多成分共聚合物之分子量分布以具有 1 . 0 至 2 . 0，較佳為 1 . 0 至 1 . 5 之狹分散為佳。

又，本發明之高分子化合物之合成方法，其中一個方法係將乙烯基矽烷單體與其他可供應 ( 3 ) 至 ( 5 ) 所示重複單位之共聚單體，於有機溶劑中，加入自由基起始劑進行加熱聚合之聚合法等。聚合時所使用之有機溶劑，例如甲苯、苯、四氫呋喃、二乙基醚、二噁烷、丙二醇一甲基醚乙酸酯 ( P G M E A ) 等。聚合起始劑例如可使用 2，2' - 偶氮雙異丁腈、2，2' - 偶氮雙 ( 2，4 - 二甲基戊腈 )、二甲基 - 2，2 - 偶氮雙 ( 2 - 甲基丙酸酯 ) 苯醌過氧化物、十二烷基過氧化物等例示。較佳已於 50 °C 至 80 °C 間加熱聚合，反應時間為 2 至 100 小時，較佳為 5 至 20 小時。氮，本發明並不受此聚合方法所限制。

本發明之高分子化合物，可作為光阻材料，特別是可作為增強化學性光阻材料，即特別是可作為增強化學性正型光阻材料之基礎樹脂使用。此時，本發明之增強化學性正型光阻材料係含有

( A ) 上記高分子化合物所得之基礎樹脂，



## 五、發明說明 ( 26 )

( B ) 酸產生劑，

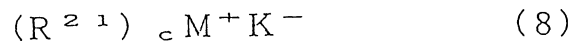
( C ) 有機溶劑，

更佳尚包含

( D ) 溶解阻礙劑

( E ) 鹼性化合物。

其中，本發明之光阻材料所使用之酸產生劑例如下記式 ( 8 ) 之鎘鹽、式 ( 9 ) 之二偶氮甲烷衍生物、式 ( 10 ) 之乙二肟衍生物、 $\beta$ -酮磺酸衍生物、二磺酸衍生物、硝基苄基磺酸酯衍生物、磺酸酯衍生物、醯亞胺-基磺酸酯衍生物等。



( 其中， $R^{21}$  為相同或不同之碳數 1 至 12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基、碳數 6 至 20 之芳基、或碳數 7 至 12 之芳烷基， $M^+$  為碘鎘、銦， $K^-$  為非親核性對向離子， $c$  為 2 或 3 ) 。

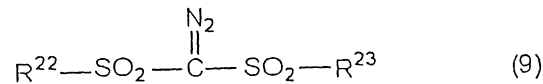
上記  $R^{21}$  之烷基例如甲基、乙基、丙基、丁基、環己基、2-羰基環己基、原菠烷基、金剛烷基等，芳基例如苯基、*p*-甲氧基苯基、*m*-甲氧基苯基、*o*-甲氧基苯基、乙氧基苯基、*p*-*tert*-丁氧基苯基、*m*-*tert*-丁氧基苯基等烷氧基，2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-*tert*-丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等烷基，芳烷基例如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 27 )

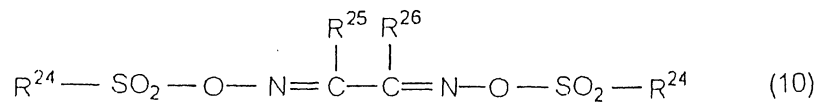
苄基、苯基乙基等， $K^+$  非親核性對向離子，例如氯化物離子、溴化物離子等鹵化物離子，三氟甲酸鹽、1, 1, 1-三氟乙烷磺酸鹽、全氟丁烷磺酸鹽等氟烷基磺酸鹽，甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、4-氟苯基磺酸鹽、2, 3, 4, 5, 6-五氟苯基磺酸鹽等芳基磺酸鹽，甲磺醯鹽、丁烷磺酸鹽等烷基磺酸鹽等。



(式中， $R^{22}$ 、 $R^{23}$  為相同或不同之碳數 1 至 12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基或鹵化烷基、碳數 6 至 12 之芳基或鹵化芳基或碳數 7 至 12 之芳烷基)。

$R^{22}$ 、 $R^{23}$  之烷基例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、環戊基、環己基、原菠烷基、金剛烷基等，鹵化烷基例如三氟甲基、2, 2, 2-三氟乙基、2, 2, 2-三氯乙基、九氟丁基等，芳基例如苯基、p-甲氧苯基、m-甲氧苯基、o-甲氧苯基、乙氧苯基、p-tert-丁氧苯基、m-tert-丁氧苯基等烷氧苯基，2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-tert-丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等烷基苯基，鹵化芳基之氟苯基、氯苯基、2, 3, 4, 5, 6-五氟苯基等；芳烷基例如苄基、苯乙基等。

## 五、發明說明 ( 28 )



(式中， $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 為碳數1至12之直鏈狀、支鏈狀、環狀烷基或鹵化烷基、碳數6至12之芳基或鹵化芳基或碳數7至12之芳烷基； $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 可相互鍵結形成環狀構造，形成環狀構造時， $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 各自為碳數1至6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基)。

$R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 之烷基、鹵化烷基、芳基、鹵化芳基、芳烷基之例示與 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 之說明內容相同；又， $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 之伸烷基則如伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基等。

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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

## 五、發明說明 ( 29 )

環己基) 鎂、p-甲苯磺酸環己甲基(2-羰基環己基) 鎂、三氟甲烷磺酸二甲基苯基鎂、p-甲苯磺酸二甲基苯基鎂、三氟甲烷磺酸二環己基苯基鎂、p-甲苯磺酸二環己基苯基鎂等鎂鹽；雙(苯磺醯基)二偶氮甲烷、雙(p-甲苯磺醯基)二偶氮甲烷、雙(二甲苯磺醯基)二偶氮甲烷、雙(環己磺醯基)二偶氮甲烷、雙(環戊磺醯基)二偶氮甲烷、雙(n-丁基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(異丁基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(sec-丁基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(n-丙基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(異丙基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(tert-丁基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(n-戊基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(異戊基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(sec-戊基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(tert-戊基磺醯基)二偶氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(tert-丁基磺醯基)二偶氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(tert-戊基磺醯基)二偶氮甲烷、1-tert-戊基磺醯基-1-(tert-丁基磺醯基)二偶氮甲烷等二偶氮甲烷衍生物；雙-o-(p-甲苯磺醯基)- $\alpha$ -二甲基乙二醇、雙-o-(p-甲苯磺醯基)- $\alpha$ -二苯基乙二醇、雙-o-(p-甲苯磺醯基)- $\alpha$ -二環己基乙二醇、雙-o-(p-甲苯磺醯基)-2,3-戊二醇乙二醇、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)- $\alpha$ -二甲基乙二醇、雙-o-(n-丁烷磺醯基)- $\alpha$ -二乙基乙二醇、雙-o-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 30 )

- ( n - 丁烷磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二環己基乙二肟、雙 - o -  
 ( n - 丁烷磺醯基 ) - 2, 3 - 戊二醇乙二肟、雙 - o -  
 ( n - 丁烷磺醯基 ) - 2 - 甲基 - 3, 4 - 戊二醇乙二肟  
 、雙 - o - ( 甲烷磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肟、雙 - o -  
 ( 三氟甲烷磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肟、雙 - o - ( 1, 1, 1 - 三氟乙烷磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肟、雙  
 - o - ( tert - 丁烷磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肟、  
 雙 - o - ( 全氟辛烷磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肟、雙 -  
 o - ( 環己烷磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肟、雙 - o - ( 苯  
 磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肟、雙 - o - ( p - 氟基苯  
 磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肟、雙 - o - ( p - tert  
 - 丁基苯磺醯 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肟、雙 - o - ( 二甲苯  
 磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肟、雙 - o - ( 苄烷磺醯基 )  
 -  $\alpha$  - 二甲基乙二肟等乙二肟衍生物；2 - 環己基羰基 -  
 2 - ( p - 甲苯磺醯 ) 丙烷、2 - 異丙基磺醯基 - 2 - ( p - 甲  
 苯磺醯基 ) 丙烷等  $\beta$  - 酮磺衍生物；二苯基二磺、  
 二環己基二磺等二磺衍生物；p - 甲苯磺酸 2, 6 - 二硝  
 基苯酯、p - 甲苯磺酸 2, 4 - 二硝基苯酯等硝基苯基磺  
 酸酯衍生物；1, 2, 3 - 三 ( 甲烷磺醯基氧 ) 苯、1, 2, 3 - 三  
 ( 三氟甲烷磺醯基氧 ) 苯、1, 2, 3 - 三 ( p - 甲苯磺醯氧基 ) 苯等磺  
 酸酯衍生物，酞醯亞胺 - 基 - 三氟甲烷磺酸酯、酞醯亞  
 胺 - 基 - 甲苯磺酸酯、5 - 原菠  
 烷基 - 2, 3 - 二羧基醯亞胺 - 基 - 三氟甲烷磺酸酯、5  
 - 原菠烷基 - 2, 3 - 二羧基醯亞胺 - 基 - 甲苯磺酸酯、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明 ( 31 )

5 - 原菠烷基 - 2, 3 - 二羧基醯亞胺 - 基 - n - 丁基磺酸酯等醯亞胺 - 基 - 磺酸酯衍生物等；其中又以三氟甲烷磺酸三苯基鎢、三氟甲烷磺酸 ( p - t e r t - 丁氧苯基 ) 二苯基鎢、三氟甲烷磺酸三 ( p - t e r t - 丁氧苯基 ) 鎢、p - 甲苯磺酸三苯基鎢、p - 甲苯磺酸 ( p - t e r t - 丁氧苯基 ) 二苯基鎢、p - 甲苯磺酸三 ( p - t e r t - 丁氧苯基 ) 鎢等鎢鹽；雙 ( 苯磺醯基 ) 二偶氮甲烷、雙 ( p - 甲苯磺醯基 ) 二偶氮甲烷、雙 ( 環己基磺醯基 ) 二偶氮甲烷、雙 ( n - 丁基磺醯基 ) 二偶氮甲烷、雙 ( 異丁基磺醯基 ) 二偶氮甲烷、雙 ( s e c - 丁基磺醯基 ) 二偶氮甲烷、雙 ( n - 丙基磺醯基 ) 二偶氮甲烷、雙 ( 異丙基磺醯基 ) 二偶氮甲烷、雙 ( t e r t - 丁基磺醯基 ) 二偶氮甲烷等二偶氮甲烷衍生物；雙 - o - ( p - 甲苯磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肟、雙 - o - ( n - 丁基磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肟等乙二肟衍生物；萘醌二醯胺磺酸酯衍生物為較佳。上記酸產生劑可單獨 1 種或將 2 種以上組合使用。鎢鹽有提高矩形性之優良效果，二偶氮甲烷衍生物及乙二肟衍生物具有優良之降低定在波之效果，兩者之組合可對圖型外形進行微調整。

酸產生劑之添加量，以對基礎樹脂 100 份 ( 重量份，以下相同 ) 較佳為 0.2 ~ 50 份，特別是 0.5 ~ 40 份。若低於 0.2 份時，因曝光時酸產生量過低，而會有感度與解像力劣化之情形產生，高於 50 份時因光阻之透過率降低而會產生解像力劣化之情形。

## 五、發明說明 ( 32 )

本發明之光阻材料所使用之有機溶劑，只要是可以溶解酸產生劑、基礎樹脂、溶解阻礙劑等之有機溶媒皆可以使用。此有機溶劑例如，環己酮、甲基-2-n-戊酮等酮類；3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇類；丙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚等醚類；丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸tert-丁酯、丙酸tert-丁酯、丙酸乙二醇-單-tert-丁醚乙酸酯等酯類，其可單獨使用1種或將2種以上混合使用，且不限定於上述內容。本發明中，此些溶劑中對光阻成份中酸產生劑之溶解性最優良的除二乙二醇二甲基醚或1-乙氧基-2-丙醇、乳酸乙酯以外，其他如作為安全溶劑之丙二醇單甲基醚乙酸酯及其他混合溶劑皆可以配合使用。

分子量2,500以下之苯酚或羧酸衍生物，例如4,4'-(1-甲基亞乙基)聯苯酚、〔1,1'-聯苯基-4,4'-二醇〕2,2'-伸甲基雙〔4-甲基苯基〕、4,4'-雙(4'-羥苯基)戊酸、三(4-羥基苯基)甲烷、1,1,1-三(4'-羥基苯基)乙烷、1,1,2-三(4'-羥基苯基)乙烷、苯酚酞、百里香酚酞、3,3'-二氟〔(1,1'-聯苯基)4,4'-二醇〕、3,3',5,5'-四氟〔(1,1'-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

## 五、發明說明 ( 33 )

聯苯基) 4, 4' - 二醇]、4, 4' - [ 2, 2, 2 - 三氟 - 1 - ( 三氟甲基 ) 亞乙基 ] 聯苯酚、4, 4' - 伸甲基雙 [ 2 - 氟基苯酚 ]、2, 2' - 伸甲基雙 [ 4 - 氟基苯酚 ]、4, 4' - 異亞丙基雙 [ 2 - 氟基苯酚 ]、環己亞基雙 [ 2 - 氟基苯酚 ]、4, 4' - [ ( 4 - 氟基苯基 ) 伸甲基 ] 雙 [ 2 - 氟基苯酚 ]、4, 4' - 伸甲基雙 [ 2, 6 - 二氟基苯酚 ]、4, 4' - ( 4 - 氟基苯基 ) 伸甲基雙 [ 2, 6 - 二氟基苯酚 ]、2, 6 - 雙 [ ( 2 - 羥基 - 5 - 氟基苯基 ) 甲基 ] - 4 - 氟基苯酚、2, 6 - 雙 [ ( 4 - 羥基 - 3 - 氟基苯基 ) 甲基 ] - 4 - 氟基苯酚、2, 4 - 雙 [ ( 3 - 羥基 - 4 - 羥基苯基 ) 甲基 ] - 6 - 甲基苯酚等，對酸不穩定之取代基例如與公知者相同。

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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象



## 五、發明說明 ( 34 )

tert - 丁氧苯基 ) 丙烷、2, 2 - 雙 ( 4' -  
 tert - 丁氧羰氧苯基 ) 丙烷、2, 2 - 雙 ( 4 -  
 tert - 丁氧羰甲氧基苯基 ) 丙烷、2, 2 - 雙 ( 4' -  
 - ( 1' ' - 乙氧乙氧基 ) 苯基 ) 丙烷、2, 2 - 雙 ( 4  
 ' - ( 1' ' - 乙氧丙氧基 ) 苯基 ) 丙烷、4, 4 - 雙 ( 4'  
 ' - ( 2' ' - 四氫吡喃氧基 ) 苯基 ) 戊酸 tert -  
 丁酯、4, 4 - 雙 ( 4' - ( 2' ' - 四氫吡喃氧基 ) 苯  
 基 ) 戊酸 tert - 丁酯、4, 4 - 雙 ( 4' - tert  
 - 丁氧苯基 ) 戊酸 tert - 丁酯、4, 4 - 雙 ( 4 -  
 tert - 丁氧羰氧基苯基 ) 戊酸 tert - 丁酯、4,  
 4 - 雙 ( 4' - tert - 丁氧羰甲氧基 ) 戊酸  
 tert - 丁酯、4, 4 - 雙 ( 4' - ( 1'' - 乙氧乙氧基  
 ) 苯基 ) 戊酸 tert - 丁酯、4, 4 - 雙 ( 4' - ( 1''  
 - 乙氧丙氧基 ) 苯基 ) 戊酸 tert - 丁酯、三 ( 4 - ( 2'  
 ' - 四氫吡喃氧基 ) 苯基 ) 甲烷、三 ( 4 - ( 2' - 四  
 氫呋喃氧基 ) 苯基 ) 甲烷、三 ( 4 - tert - 丁氧苯基  
 ) 甲烷、三 ( 4 - tert - 丁氧羰氧基 ) 苯基 ) 甲烷  
 、三 ( 4 - tert - 丁氧羰氧基 ) 苯基 ) 甲烷、三 ( 4  
 - ( 1' - 乙氧乙氧基 ) 苯基 ) 甲烷、三 ( 4 - ( 1' -  
 乙氧丙氧基 ) 苯基 ) 甲烷、1, 1, 2 - 三 ( 4' - ( 2''  
 ' - 四氫吡喃氧基 ) 苯基 ) 乙烷、1, 1, 2 - 三 ( 4'  
 - ( 2'' - 四氫呋喃氧基 ) 苯基 ) 乙烷、1, 1, 2 - 三 ( 4'  
 ' - tert - 丁氧苯基 ) 乙烷、1, 1, 2 - 三 ( 4'  
 ' - tert - 丁氧羰氧基 ) 乙烷、1, 1, 2 - 三 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 35 )

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

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

本發明之光阻材料所使用之鹼性化合物，以可抑制因酸產生劑產生之酸在光阻膜內之擴散速度之化合物為佳。添加鹼性化合物可抑制光阻膜中酸之擴散速度而提高解像度，進而抑制曝光後之感度變化，降低基板或環境之依存性，而提昇曝光寬容度或圖型之外觀等（例如特開平 5 - 232706 號、5 - 249683、5 - 158239、5 - 249662、5 - 257282、5 - 289332、5 - 289340 等內容）。

此鹼性化合物例如可為第 1 級、第 2 級、第 3 級脂肪族胺類，混合胺類、芳香族胺類、雜環胺類，具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

### 五、發明說明 ( 36 )

化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物等。其中又以脂肪族胺為較佳。

具體而言，第 1 級脂肪胺例如尿素、甲基胺、乙基胺、*n*-丙基胺、異丙基胺、*n*-丁基胺、異丁基胺、*sec*-丁基胺、*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、月桂基胺、十六烷基胺、伸甲基二胺、伸乙基二胺、四伸乙基戊胺等；第 2 級脂肪胺族類例如，二甲基胺、二乙基胺、二-*n*-丙基胺、二異丙基胺、二-*n*-丁基胺、二異丁基胺、二-*sec*-丁基胺、二戊基胺、二環戊基胺、二己基胺、二環己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、二月桂基胺、二鯨蠟基胺、*N,N*-二甲基伸甲基二胺、*N,N*-二甲基伸乙基二胺、*N,N*-二甲基四伸乙基戊胺等；第 3 級脂肪胺族類例如，三甲基胺、三乙基胺、三-*n*-丙基胺、三異丙基胺、三-*n*-丁基胺、三異丁基胺、二-*sec*-丁基胺、三戊基胺、三環戊基胺、三己基胺、三環己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三壬基胺、三癸基胺、三月桂基胺、三鯨蠟基胺、*N,N,N',N'*-四甲基伸甲基二胺、*N,N,N',N'*-四甲基伸乙基二胺、*N,N,N',N'*-四甲基四伸乙基戊胺等。

又，混合胺類例如，二甲基乙基胺、甲基乙基丙基胺、戊基胺、苯乙基胺、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

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

象

## 五、發明說明 ( 37 )

胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N，N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、二硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2，4-二硝基苯胺、2，6-二硝基苯胺、3，5-二硝基苯胺、N，N-二甲基苯胺等)、二苯基(p-甲苯基)胺、甲基二苯基胺、三苯基胺、亞苯基二胺、萘基胺、二氨基萘、吡咯衍生物(例如吡咯、2H-吡咯、1-甲基吡咯、2，4-二甲基吡咯、2，5-二甲基吡咯、N-甲基吡咯等)、噁唑衍生物(例如噁唑、異噁唑等)、噻唑衍生物(例如噻唑、異噻唑等)、咪唑衍生物(例如咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑等)、吡唑衍生物、呋喃衍生物、吡咯啉衍生物(例如吡咯啉、2-甲基-1-吡咯啉等)、吡咯烷衍生物(例如吡咯烷、N-甲基吡咯烷、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等)、咪唑啉衍生物、咪唑並吡啶衍生物、吡啶衍生物(例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-(1-丁基苄基)吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3-甲基-2-苯基吡啶、4-t-丁基吡啶、聯苯基吡啶、戊基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、二甲氧基吡啶、1-甲基-2-吡咯酮、4-吡咯烷酮吡啶、1-甲基-4-苯基吡啶、2-(1-乙基丙基)吡啶、氨基吡啶、二甲基氨基吡啶等)、噻嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡嗪衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑烷衍生物、哌啶衍生物、哌嗪衍生物、嗎啉衍生物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

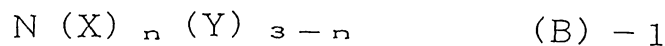
物、吡啶衍生物、異吡啶衍生物、1 H - 吡啶衍生物、吡啶  
 啉衍生物、喹啉衍生物（例如喹啉、3 - 喹啉羧腈等）  
 、異喹啉衍生物、噻啉衍生物、噻啶衍生物、噻啉衍  
 生物、酞嗪衍生物、嘧啶衍生物、喋啶衍生物、呋啶衍  
 生物、菲繞啉衍生物、吡啶衍生物、吩嗪衍生物、1，1 0  
 - 菲繞啉衍生物、腺嘧啶衍生物、腺苷衍生物、鳥嘧啶衍  
 生物、鳥苷衍生物、尿嘧啶衍生物、尿嘧啶衍生物等等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

### 五、發明說明 ( 39 )

尼啶、3-吡啶醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡啶乙醇、1-氮雜環丙烷乙醇、N-(2-羥乙基)肽醯亞胺、N-(2-羥乙基)異尼古丁醯胺等等。醯胺衍生物例如，甲醯胺、N-甲基醯胺、N,N-二甲基醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、三甲基乙醯胺、戊醯胺等。醯亞胺衍生物則例如酞醯亞胺、琥珀醯醇亞胺、馬來醯亞胺等。

又，可再添加1種或2種以上選自下式(B)-1所示之鹼性化合物。



式中， $n = 1、2$  或  $3$ ；支鏈 X 可為相同或不同之下記式 (X)-1 ~ (X)-3 所示之基，支鏈 Y 可為相同或不同之氫原子或直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳數 1 至 20 之烷基，其可含有醚基或羥基；X 間可鍵結形成環。

其中， $R^{300}$ 、 $R^{302}$ 、 $R^{305}$  為碳數 1 至 4 之直鏈狀、支鏈狀之伸烷基； $R^{301}$ 、 $R^{304}$  為氫原子、碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，且可含有 1 個或多數個羥基、醚基、酯基或內酯環。

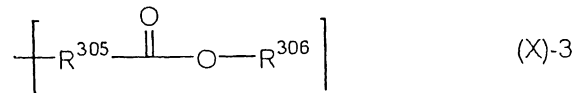
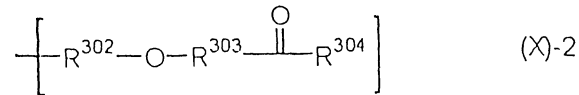
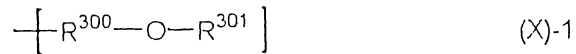
$R^{303}$  為單鍵、碳數 1 至 4 之直鏈狀、支鏈狀伸烷基， $R^{306}$  為碳數 1 至 20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，且可含有 1 個或多數個羥基、醚基、酯基或內酯環。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 40 )



上述 ( B ) - 1 所示鹼性化合物之具體內容例如下記內容所述者。

三 ( 2 - 甲氧甲氧基乙基 ) 胺、三 { 2 - ( 2 - 甲氧乙氧基 ) 乙基 } 胺、三 { 2 - ( 2 - 甲氧乙氧基甲氧基 ) 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 - ( 2 - 羥乙氧基 ) 乙氧基 } 乙基 } 胺、4, 7, 13, 16, 21, 24 - 六氧 - 1, 10 - 二氮雜二環 [ 8, 8, 8 ] 二十六烷, 4, 7, 13, 18 - 四氧 - 1, 10 - 二氮雜二環 [ 8, 5, 5 ] 二十烷, 1, 4, 10, 13 - 四氧 - 7, 16 - 二氮雜二環十八烷, 1 - 氮雜 - 12 - 冠 - 4, 1 - 氮雜 - 15 - 冠 - 5, 1 - 氮雜 - 18 - 冠 - 6, 三 ( 2 - 甲醯氧乙基 ) 胺, 三 ( 2 - 乙醯氧乙基 ) 胺, 三 ( 2 - 丙醯氧乙基 ) 胺, 三 ( 2 - 丁醯氧乙基 ) 胺, 三 ( 2 - 異丁醯氧乙基 ) 胺, 三 ( 2 - 戊醯氧乙基 ) 胺, 三 ( 2 - 己醯氧乙基 ) 胺, N, N - 雙 ( 2 - 乙醯氧乙基 ) 2 - ( 乙醯氧乙醯氧基 ) 乙基胺, 三 ( 2 - 甲氧羰氧乙基 ) 胺, 三 ( 2 - t e r t - 丁氧羰氧乙基 ) 胺, 三 { 2 - ( 2 - 羰丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明( 41)

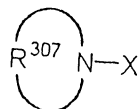
氧基)乙基]胺,三〔2-(甲氧羰甲基)氧乙基]胺,  
 三〔2-(tert-丁氧羰甲基氧基)乙基]胺,三〔  
 2-(環己基氧基羰甲基氧基)乙基]胺,三(2-甲氧  
 羰基乙基)胺,三(2-乙氧羰基乙基)胺,N,N-雙  
 (2-羥乙基)2-(甲氧羰基)乙基胺,N,N-雙  
 (2-乙醯氧基乙基)2-(甲氧羰基)乙基胺,N,N-  
 雙(2-羥乙基)2-(乙氧羰基)乙基胺,N,N-雙  
 (2-乙醯氧乙基)2-(乙氧羰基)乙基胺,N,N-  
 雙(2-羥乙基)2-(甲氧乙氧羰基)乙基胺,N,N-  
 雙(2-羥乙基)2-(羥基乙氧羰基)乙基胺,N,  
 N-雙(2-乙醯氧乙基)2-(乙醯氧乙氧羰基)乙基  
 胺,N,N-雙(2-羥乙基)2-〔(甲氧羰基)甲氧  
 羰基]乙基胺,N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-〔  
 (甲氧羰基)甲氧羰基]乙基胺,N,N-雙(2-羥乙基  
 )2-(羰丙氧羰基)乙基胺,N,N-雙(2-乙醯氧  
 乙基)2-(羰丙氧羰基)乙基胺,N,N-雙(2-羥  
 乙基)2-(四氫氧茂甲氧羰基)乙基胺,N,N-雙  
 (2-羥乙基)2-〔2-(羰基四氫呋喃-3-基)氧羰  
 基]乙基胺,N,N-雙(2-乙醯氧乙基)2-〔(2-  
 羰基四氫呋喃-3-基)氧羰基]乙基胺,N,N-雙  
 (2-羥乙基)2-(4-羥基丁氧羰基)乙基胺,N,  
 N-雙(2-甲醯氧乙基)2-(4-甲醯氧丁氧羰基)  
 乙基胺,N,N-雙(2-甲醯氧乙基)2-(甲醯氧乙  
 氧羰基)乙基胺,N,N-雙(2-甲氧乙基)2-(甲



## 五、發明說明 ( 42 )

氧羰基)乙基胺, N-(2-羥乙基)雙〔2-(甲氧羰基)乙基〕胺, N-(2-乙醯氧乙基)雙〔2-(甲氧羰基)乙基〕胺, N-(2-羥乙基)雙〔2-(乙氧羰基)乙基〕胺, N-(2-乙醯氧乙基)雙〔2-(乙氧羰基)乙基〕胺, N-(3-羥基-1-丙基)雙〔2-(甲氧羰基)乙基〕胺, N-(3-乙醯氧基-1-丙基)雙〔2-(甲氧羰基)乙基〕胺, N-(甲氧乙基)雙〔2-(甲氧羰基)乙基〕胺, N-丁基雙〔2-(2-甲氧乙氧羰基)乙基〕胺, N-甲基雙(2-乙醯氧乙基)胺, N-乙基雙(2-乙醯氧乙基)胺, N-甲基雙(2-三甲基乙醯氧乙基)胺, N-乙基雙〔2-(tert-丁氧羰氧基)乙基〕胺, 三(甲氧羰甲基)胺, 三(乙氧羰甲基)胺, N-丁基雙(甲氧羰甲基)胺, N-己基雙(甲氧羰甲基)胺,  $\beta$ -(二乙基胺)- $\delta$ -戊內醯胺等。

又, 可再添加 1 種或 2 種以上選自下式 (B)-2 所示具有環狀構造之鹼性化合物。



(B)-2

(式中, X 具有與上記相同之內容;  $R^{307}$  係為碳數 2 至 20 之直鏈狀、支鏈狀之伸烷基, 且可含有 1 個或多數個羰基、醚基、酯基或硫醚基。)

式 (B)-2 化合物之具體例如, 1-[2-(甲氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 43)

甲氧基)乙基)吡咯烷、1-[2-(甲氧甲氧基)乙基]哌啶、4-[2-(甲氧甲氧基)乙基]嗎啉、1-[2-[2-(甲氧乙氧基)甲氧基]乙基]吡咯烷、1-[2-[2-(甲氧乙氧基)甲氧基]乙基]哌啶、4-[2-[2-(甲氧乙氧基)甲氧基]乙基]嗎啉、乙酸2-(1-吡咯基)乙酯、乙酸2-哌啶基乙酯、乙酸2-嗎啉基乙酯、蟻酸2-(1-吡咯基)乙酯、丙酸2-哌啶基乙酯、乙醯氧乙酸2-嗎啉基乙酯、甲氧基乙酸2-(1-吡咯基)乙酯、4-[2-(甲氧羰氧基)乙基]嗎啉、1-[2-(t-丁氧羰氧基)乙基]哌啶、4-[2-(2-甲氧乙氧羰氧基)乙基]嗎啉3-(1-吡咯基)丙酸甲酯、3-哌啶基丙酸甲酯、3-嗎啉基丙酸甲酯、3-(硫基嗎啉基)丙酸甲酯、2-甲基-3-(1-吡咯基)丙酸甲酯、3-嗎啉基丙酸乙酯、3-哌啶基丙酸甲氧羰基甲酯、3-(1-吡咯基)丙酸2-羰基四氫呋喃-3-基、3-嗎啉基丙酸2-甲氧基乙酯、3-(1-吡咯基)丙酸2-(2-甲氧乙氧基)乙酯、3-嗎啉基丙酸丁酯、3-哌啶基丙酸環己酯、 $\alpha$ -(1-吡咯基)甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -哌啶基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -嗎啉基- $\delta$ -戊內酯、1-吡咯基乙酸甲酯、哌啶基乙酸甲酯、嗎啉基乙酸甲酯、硫基嗎啉基乙酸甲酯、1-吡咯基乙酸乙酯、嗎啉基乙酸2-甲氧基乙酯等。

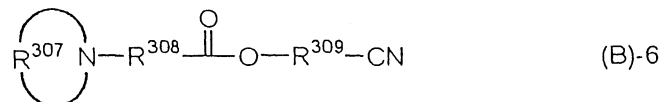
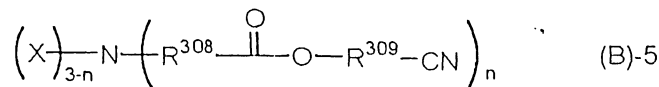
又，可再添加下記式(B)-3至(B)-6所示含有氰基之鹼性化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 44 )



( 式中 , X 、 R<sup>307</sup> 、 n 係具有與上記相同之內容 ; R<sup>308</sup> 、 R<sup>309</sup> 為相同或不同之碳數 1 至 4 之直鏈狀、支鏈狀之伸烷基。 )

含有氰基之鹼性化合物的具體例如 , 3 - ( 二乙基胺 ) 丙腈、N, N - 雙 ( 2 - 羥乙基 ) - 3 - 胺基丙腈、N, N - 雙 ( 2 - 乙醯氧乙基 ) - 3 - 胺基丙腈、N, N - 雙 ( 2 - 甲醯氧乙基 ) - 3 - 胺基丙腈、N, N - 雙 ( 2 - 甲氧乙基 ) - 3 - 胺基丙腈、N, N - 雙 [ 2 - ( 甲氧甲氧基 ) 乙基 ] - 3 - 胺基丙腈、N - ( 2 - 氰乙基 ) - N - ( 2 - 甲氧乙基 ) - 3 - 胺基丙酸甲酯、N - ( 2 - 氰乙基 ) - N - ( 2 - 羥乙基 ) - 3 - 胺基丙酸甲酯、N - ( 2 - 乙醯氧乙基 ) - N - ( 2 - 氰乙基 ) - 3 - 胺基丙酸甲酯、N - ( 2 - 氰乙基 ) - N - 乙基 - 3 - 胺基丙腈、N - ( 2 - 氰乙基 ) - N - ( 2 - 羥乙基 ) - 3 - 胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 45 )

基丙腈、N - ( 2 - 乙醯氧乙基 ) - N - ( 2 - 氰乙基 )  
 - 3 - 胺基丙腈、N - ( 2 - 氰乙基 ) - N - ( 2 - 甲醯  
 氧乙基 ) - 3 - 胺基丙腈、N - ( 2 - 氰乙基 ) - N - ( 2 - 甲  
 氧乙基 ) - 3 - 胺基丙腈、N - ( 2 - 氰乙基 ) -  
 N - [ 2 - ( 甲氧甲氧基 ) 乙基 ] - 3 - 胺基丙腈、N -  
 ( 2 - 氰乙基 ) - N - ( 3 - 羥基 1 - 丙基 ) - 3 - 胺基  
 丙腈、N - ( 3 - 乙醯氧基 - 1 - 丙基 ) - N - ( 2 - 氰  
 乙基 ) - 3 - 胺基丙腈、N - ( 2 - 氰乙基 ) - N - ( 3  
 - 甲醯氧基 - 1 - 丙基 ) - 3 - 胺基丙腈、N - ( 2 - 氰  
 乙基 ) - N - 四氫呋喃基 - 3 - 胺基丙腈、N，N - 雙 ( 2 -  
 氰乙基 ) - 3 - 胺基丙腈、二乙基胺乙腈、N，N -  
 雙 ( 2 - 羥乙基 ) 胺基乙腈、N，N - 雙 ( 2 - 乙醯氧乙  
 基 ) - 3 - 胺基乙腈、N，N - 雙 ( 2 - 甲醯氧乙基 ) -  
 3 - 胺基乙腈、N，N - 雙 ( 2 - 甲氧乙基 ) - 3 - 胺基  
 乙腈、N，N - 雙 [ 2 - ( 甲氧甲氧基 ) 乙基 ] - 3 - 胺  
 基乙腈、N - 氰甲基 - N - ( 2 - 甲氧乙基 ) - 3 - 胺基  
 丙酸甲酯、N - 氰甲基 - N - ( 2 - 羥乙基 ) - 3 - 胺基  
 丙酸甲酯、N - ( 2 - 乙醯氧乙基 ) - N - 氰甲基 - 3 -  
 胺基丙酸甲酯、N - 氰甲基 - N - ( 2 - 羥乙基 ) 胺基乙  
 腈、N - ( 2 - 乙醯氧乙基 ) - N - ( 氰甲基 ) 胺基乙腈  
 、N - 氰甲基 ) - N - ( 2 - 甲醯氧乙基 ) - 3 - 胺基乙  
 腈、N - 氰甲基 - N - ( 2 - 甲氧乙基 ) 胺基乙腈、N -  
 氰甲基 - N - [ 2 - ( 甲氧甲氧基 ) 乙基 ] 胺基乙腈、N  
 - 氰甲基 - N - ( 3 - 羥基 1 - 丙基 ) - 3 - 胺基乙腈、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明( 46)

N - ( 3 - 乙醯氧基 - 1 - 丙基 ) - N - ( 氰甲基 ) - 胺基乙腈、N - 氰甲基 - N - ( 3 - 甲醯氧基 - 1 - 丙基 ) 胺基乙腈、N, N - 雙 ( 氰甲基 ) 胺基乙腈、1 - 吡咯烷基丙腈、1 - 哌啶基丙腈、4 - 嗎啉基丙腈、1 - 吡咯烷基乙腈、1 - 哌啶基乙腈、4 - 嗎啉基乙腈、3 - 二乙基胺丙酸氰甲酯、N, N - 雙 ( 2 - 羥乙基 ) - 3 - 胺基丙酸氰甲酯、N, N - 雙 ( 2 - 乙醯氧乙基 ) - 3 - 胺基丙酸氰甲酯、N, N - 雙 ( 2 - 甲醯氧乙基 ) - 3 - 胺基丙酸氰甲酯、N, N - 雙 ( 2 - 甲氧乙基 ) - 3 - 胺基丙酸氰甲酯、N, N - 雙 [ 2 - ( 甲氧甲氧基 ) 乙基 ] - 3 - 胺基丙酸氰甲酯、3 - 二乙基胺丙酸 ( 2 - 氰乙基 )、N, N - 雙 ( 2 - 羥乙基 ) - 3 - 胺基丙酸 ( 2 - 氰乙基 )、N, N - 雙 ( 2 - 乙醯氧乙基 ) - 3 - 胺基丙酸 ( 2 - 氰乙基 )、N, N - 雙 ( 2 - 甲醯氧乙基 ) - 3 - 胺基丙酸 ( 2 - 氰乙基 )、N, N - 雙 ( 2 - 甲氧乙基 ) - 3 - 胺基丙酸 ( 氰乙基 )、N, N - 雙 [ 2 - ( 甲氧甲氧基 ) 乙基 ] - 3 - 胺基丙酸 ( 2 - 氰乙基 )、1 - 吡咯烷基丙酸氰甲酯、1 - 哌啶基丙酸氰甲酯、4 - 嗎啉基丙酸氰甲酯、1 - 吡咯烷基丙酸 ( 2 - 氰乙基 )、1 - 哌啶基丙酸 ( 2 - 氰乙基 )、4 - 嗎啉基丙酸 ( 2 - 氰乙基 ) 等。

本發明之鹼性化合物之添加量以對全基礎樹脂 100 份為 0.001 至 2 份，較佳為 0.01 至 1 份。添加量未達 0.001 份時添加劑之效果未能充分發揮，超過 2 份時感度會過低之疑慮。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

3 袋

訂

## 五、發明說明 ( 47 )

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

其中，界面活性劑以非離子性者為佳，例如全氟烷基聚氧乙炔醇、氟化烷酯、全氟烷基胺氧化物、含氟有機矽氧烷系化合物等。例如氟萊特「FC-430」、「FC-431」（皆為住友3M公司製）、沙氟隆「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」（皆為旭硝子公司製）、優尼但「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（皆為大金工業公司製）、美格氟「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」（大日本油墨公司製）、「X-70-092」、「X-70-093」（皆為信越化學工業公司製）等等。其中較佳者為氟萊特「FC-430」（住友3M公司製）、「X-70-093」（信越化學工業公司製）等等。

使用本發明之光阻材料以圖型之形成方法，可採用公知之蝕刻印刷技術等，例如於晶圓等基板上以旋轉塗佈方式塗佈厚度0.1至1.0 $\mu\text{m}$ 之膜，將其於熱壓板上以60至200 $^{\circ}\text{C}$ 、10秒至10分鐘、較佳為80至150 $^{\circ}\text{C}$ 、30秒至5分鐘之預熱。其次在上記光阻膜上覆蓋欲形成目的圖型之光罩後，以波長300nm以下之遠紫外線、等離子雷射線、X線等高能量線或電子線在曝

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

## 五、發明說明 ( 48 )

光量為 1 至 200  $\text{mJ} / \text{cm}^2$  左右，較佳為 10 至 100  $\text{mJ} / \text{cm}^2$  下照射後，在熱壓板上以 60 至 150  $^{\circ}\text{C}$ 、10 秒至 5 分鐘，較佳為 80 至 130  $^{\circ}\text{C}$ 、30 秒至 3 分鐘之後照射熱培 ( P E B )。其後使用 0.1 至 5%，較佳為 2 至 3% 四甲基銨氫氧化物 ( T H A M ) 等鹼性水溶液之顯影液，以 10 秒至 3 分鐘、較佳為 30 秒至 2 分鐘間，以浸漬 ( d i p ) 法、微粒 ( puddle ) 法、噴撒法 ( spray ) 法等常用顯影方法於基板上形成目的之圖型。又，本發明之材料，最適合用於使用高能量線中 254 至 120  $\text{nm}$  之遠紫外線或等離子雷射線、特別是適合 193  $\text{nm}$  之 A r F、157  $\text{nm}$  之  $\text{F}_2$ 、146  $\text{nm}$  之  $\text{K r}_2$ 、134  $\text{nm}$  之  $\text{K e A r}$ 、126  $\text{nm}$  之  $\text{A r}_2$  等離子射線、X 線及電子線所進行之微細圖型描繪。又，超出上記範圍之上限或下限以外時，可能會有無法得到目的圖型之情形產生。

圖 1 為經由曝光、P E B、顯像而形成含矽之光阻圖型，經由氧氣體蝕刻而形成底層之有機膜圖型，並以乾蝕刻方式對被加工膜進行加工之方法。其中，圖 1 ( A ) 中，1 為底層基板，2 為被加工基板 (  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$  等 )，3 為有機膜 ( 酚醛、聚羥基苯乙烯等 )，4 為本發明之含矽之高分子化合物之光阻材料所得之光阻層，圖 1 ( B ) 所示般，將此光阻層所使用部分進行曝光 5，隨後如圖 1 ( C ) 所示般進行 P E B、顯像，以去除曝光區域，再如圖 1 ( D ) 所示般進行氧電漿蝕刻，依圖 1 ( E ) 所示

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 49 )

般對被加工基板進行蝕刻 ( C F 系氣體 ) ，而形成圖型。

其中，氧氣體蝕刻係為利用氧氣為主成分之反應性電漿蝕刻，以高深寬比對底層之有機膜進行加工。氧氣體為防止因過度蝕刻所產生之 T - 冠狀形狀，可添加以保護側壁為目的而添加之 S O<sub>2</sub> 或 N<sub>2</sub> 氣體。顯像後去除光阻之殘渣，使線路邊緣平順並防止粗糙時，於進行氧氣體蝕刻之前，可進行短時間之碳氟系氣體蝕刻。隨後，對於被加工膜之乾蝕刻加工，若被加工膜為 S i O<sub>2</sub> 或 S i<sub>3</sub> N<sub>4</sub> 時，可以使用以碳氟系氣體為主成分進行蝕刻。碳氟系氣體例如 C F<sub>4</sub>、C H F<sub>3</sub>、C H<sub>2</sub> F<sub>2</sub>、C<sub>2</sub> F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub> F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub> F<sub>10</sub>、C<sub>5</sub> F<sub>12</sub> 等。此時，被加工於進行乾蝕刻時，亦可同時剝離含矽光阻膜。被加工膜為聚矽、鎢矽化物、T i N / A l 等時，可以使用以氯、溴氣體為主成分進行蝕刻。

本發明之含矽之光阻，對於以氯、溴氣體為主成分之蝕刻具有優良之耐性，亦可使用與單層光阻相同之加工方法。

圖 2 係如其內容所敘述般，於圖 2 ( A ) 中，1 為底層基板、6 為被加工基板、4 為上記之光阻層，如圖 2 ( B )、( C ) 所示般，於曝光 5 及 P E B、顯像後，如圖 2 ( D ) 所示般對被加工基板進行蝕刻 ( C I 系氣體 )，如此可於被加工膜上之本發明含矽光阻膜上形成圖型，再進行以氯、溴氣體為主成分之蝕刻對被加工膜進行加工。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



## 五、發明說明 ( 50)

### 【發明之效果】

本發明之光阻材料，可感應高能量線，且對 300 nm 以下之波長具有優良的感度、解像性、氧電漿蝕刻耐性等。因此，本發明之高分子材料及其光阻材料，基於此一特性，可製得特別適合用於 2 層光阻用之材料，且極適合形成微細且對基板為垂直之圖型，因此，極適合作為超 L S I 製造用之微細圖型形成材料。

### 【實施例】

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

#### 〔合成例〕

本發明之高分子化合物，係依以下所示配方予以合成者。

#### 〔合成例 1〕

於 200 mL 之燒瓶中添加 19.8 g 之無水馬來酸、20.2 g 之三甲基乙烯基矽烷、20 g 作為溶媒之四氫呋喃。將此反應容器於氮氣環境下，冷卻至  $-70^{\circ}\text{C}$ ，並進行 3 次減壓排氣、流通氮氣等步驟。升溫至室溫後，添加 4.0 g 作為聚合起始劑之 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，升溫至  $55^{\circ}\text{C}$  後，使其反應 25 小時。此反應液中加入 5 mL 丙酮稀釋後，使其於 4.5 L 異

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 51)

丙醇溶液中沉澱，將所得白色固體過濾後，於 40 °C 下減壓乾燥，得白色聚合物 29 g。

所得聚合物經  $^{13}\text{C}$ ， $^1\text{H}$ -NMR，及 GPC 測定結果，得以下分析結果。

### 共聚合組成比

無水馬來酸：三甲基乙烯基矽烷 = 43.7：

56.3

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 4,600

分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) = 1.48

將其作為 (poly-A)。

### [ 合成例 2 ]

於 200 mL 之燒瓶中添加 21.1 g 之 N-甲基馬來醯亞胺、20.5 g 之三甲基乙烯基矽烷、20 g 作為溶媒之四氫呋喃。將此反應容器於氮氣環境下，冷卻至 -70 °C，並進行 3 次減壓排氣、流通氮氣等步驟。升溫至室溫後，添加 4.1 g 作為聚合起始劑之 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，升溫至 55 °C 後，使其反應 25 小時。此反應液中加入 5 mL 丙酮稀釋後，使其於 4.5 L 異丙醇溶液中沉澱，將所得白色固體過濾後，於 40 °C 下減壓乾燥，得白色聚合物 31 g。

所得聚合物經  $^{13}\text{C}$ ， $^1\text{H}$ -NMR，及 GPC 測定結果，得以下分析結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 52 )

### 共聚合組成比

N - 甲基馬來醯亞胺 : 三甲基乙炔基矽烷 = 48 . 2  
: 51 . 8

重量平均分子量 (  $M_w$  ) = 5 , 200

分子量分布 (  $M_w / M_n$  ) = 1 . 56

將其作為 ( poly - B ) 。

### [ 合成例 3 ]

於 200 mL 之燒瓶中添加 16 . 1 g 之富馬腈、  
21 . 9 g 之三甲基乙炔基矽烷、40 g 作為溶媒之四氫  
呋喃。將此反應容器於氮氣環境下，冷卻至  $-70^{\circ}\text{C}$ ，並  
進行 3 次減壓排氣、流通氮氣等步驟。升溫至室溫後，添  
加 3 . 3 g 作為聚合起始劑之 2, 2' - 偶氮雙 ( 2, 4  
- 二甲基戊腈 )，升溫至  $55^{\circ}\text{C}$  後，使其反應 25 小時。  
此反應液中加入 5 mL 丙酮稀釋後，使其於 4 . 5 L 甲醇  
溶液中沉澱，將所得白色固體過濾後，於  $40^{\circ}\text{C}$  下減壓乾  
燥，得白色聚合物 22 g。

所得聚合物經  $^{13}\text{C}$ ， $^1\text{H}$  - NMR，及 GPC 測定結  
果，得以下分析結果。

### 共聚合組成比

富馬腈 : 三甲基乙炔基矽烷 = 49 . 5 : 50 . 5

重量平均分子量 (  $M_w$  ) = 3 , 800

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

### 五、發明說明 ( 53 )

分子量分布 (  $M_w / M_n$  ) = 1 . 4 7

將其作為 ( p o l y - C ) 。

#### [ 合成例 4 ]

於 1 0 0 m L 之高壓釜反應容器中添加 2 1 . 1 g 之三甲基乙烯基矽烷、4 0 g 作為溶媒之四氫呋喃。將此反應容器於氮氣環境下，冷卻至  $-70^{\circ}\text{C}$ ，並進行 3 次減壓排氣、流通氮氣等步驟。升溫至室溫後，注入 3 0 g 四氟乙烯氣體，添加 3 . 3 g 作為聚合起始劑之 2 , 2' - 偶氮雙 ( 2 , 4 - 二甲基戊腈 )，升溫至  $55^{\circ}\text{C}$  後，使其反應 2 5 小時。將此反應溶液以氮氣取代後，使其於 4 . 5 L 甲醇溶液中沉澱，將所得白色固體過濾後，於  $30^{\circ}\text{C}$  下減壓乾燥，得白色聚合物 1 4 g 。

所得聚合物經  $^{13}\text{C}$ ， $^1\text{H}$  - N M R，及 G P C 測定結果，得以下分析結果。

#### 共聚合組成比

四氟乙烯：三甲基乙烯基矽烷 = 5 2 . 3 : 4 7 . 7

重量平均分子量 (  $M_w$  ) = 8 , 2 0 0

分子量分布 (  $M_w / M_n$  ) = 1 . 6 8

將其作為 ( p o l y - D ) 。

#### [ 合成例 5 ]

於 2 0 0 m L 之燒瓶中添加 1 0 . 2 g 之無水馬來酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

### 五、發明說明 ( 54 )

、 29 . 9 g 之乙烯基庚甲基環四矽氧烷、 20 g 作為溶媒之四氫呋喃。將此反應容器於氮氣環境下，冷卻至  $-70^{\circ}\text{C}$ ，並進行 3 次減壓排氣、流通氮氣等步驟。升溫至室溫後，添加 2 . 1 g 作為聚合起始劑之 2，2' - 偶氮雙 ( 2，4 - 二甲基戊腈 )，升溫至  $55^{\circ}\text{C}$  後，使其反應 25 小時。此反應液中加入 5 mL 丙酮稀釋後，使其於 4 . 5 L 異丙醇溶液中沉澱，將所得白色固體過濾後，於  $40^{\circ}\text{C}$  下減壓乾燥，得白色聚合物 28 g。

所得聚合物經  $^{13}\text{C}$ ， $^1\text{H}$  - NMR，及 GPC 測定結果，得以下分析結果。

#### 共聚合組成比

無水馬來酸：乙烯基庚甲基環四矽氧烷 = 48 . 9 : 51 . 1

重量平均分子量 (  $M_w$  ) = 8，200

分子量分布 (  $M_w / M_n$  ) = 1 . 36

將其作為 ( poly - E )。

#### [ 合成例 6 ]

於 200 mL 之燒瓶中添加 9 . 7 g 之無水馬來酸、29 . 2 g 之雙 - ( 三甲基矽甲基 ) 乙烯基甲基矽烷、10 g 作為溶媒之四氫呋喃。將此反應容器於氮氣環境下，冷卻至  $-70^{\circ}\text{C}$ ，並進行 3 次減壓排氣、流通氮氣等步驟。升溫至室溫後，添加 2 . 2 g 作為聚合起始劑之 2，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

### 五、發明說明 ( 55)

2' - 偶氮雙 ( 2 , 4 - 二甲基戊腈 ) , 升溫至 55 °C 後 , 使其反應 25 小時。此反應液中加入 5 mL 丙酮稀釋後 , 使其於 4.5 L 異丙醇溶液中沉澱 , 將所得白色固體過濾後 , 於 40 °C 下減壓乾燥 , 得白色聚合物 21 g 。

所得聚合物經  $^{13}\text{C}$  ,  $^1\text{H}$  - NMR , 及 GPC 測定結果 , 得以下分析結果。

#### 共聚合組成比

無水馬來酸 : 雙 - ( 三甲基矽甲基 ) 乙烷基甲基矽烷 = 51.2 : 48.8

重量平均分子量 ( Mw ) = 7,600

分子量分布 ( Mw / Mn ) = 1.41

將其作為 ( poly - F ) 。

#### [ 合成例 7 ]

於 200 mL 之燒瓶中添加 13.6 g 之無水馬來酸、13.9 g 之三甲基乙烷基矽烷、12.6 g 之甲基丙烯酸 1 - 乙基環戊酯、20 g 作為溶媒之四氫呋喃。將此反應容器於氮氣環境下 , 冷卻至 -70 °C , 並進行 3 次減壓排氣、流通氮氣等步驟。升溫至室溫後 , 添加 3.4 g 作為聚合起始劑之 2,2' - 偶氮雙 ( 2 , 4 - 二甲基戊腈 ) , 升溫至 55 °C 後 , 使其反應 25 小時。此反應液中加入 10 mL 丙酮稀釋後 , 使其於 4.5 L 異丙醇溶液中沉澱 , 將所得白色固體過濾後 , 於 40 °C 下減壓乾燥 , 得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 56 )

白色聚合物 33 g。

所得聚合物經  $^{13}\text{C}$ ， $^1\text{H}$ -NMR，及 GPC 測定結果，得以下分析結果。

### 共聚合組成比

無水馬來酸：三甲基乙烯基矽烷：甲基丙烯酸 1-乙基環戊酯 = 43.6：24.6：31.8

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 15,000

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 2.3

將其作為 (poly-G)。

### [ 合成例 8 ]

於 200 mL 之燒瓶中添加 8.1 g 之無水馬來酸、24.3 g 之乙烯基庚甲基環四矽氧烷、7.5 g 之甲基丙烯酸 1-乙基環戊酯、10 g 作為溶媒之四氫呋喃。將此反應容器於氮氣環境下，冷卻至  $-70^\circ\text{C}$ ，並進行 3 次減壓排氣、流通氮氣等步驟。升溫至室溫後，添加 2.1 g 作為聚合起始劑之 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，升溫至  $55^\circ\text{C}$  後，使其反應 25 小時。此反應液中加入 10 mL 丙酮稀釋後，使其於 4.5 L 異丙醇溶液中沉澱，將所得白色固體過濾後，於  $40^\circ\text{C}$  下減壓乾燥，得白色聚合物 27 g。

所得聚合物經  $^{13}\text{C}$ ， $^1\text{H}$ -NMR，及 GPC 測定結果，得以下分析結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 57)

共聚合組成比

無水馬來酸：乙烯基庚甲基環四矽氧烷：甲基丙烯酸  
1-乙基環戊酯 = 39.7 : 19.3 : 41.0

重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) = 14,700

分子量分布 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) = 2.2

將其作為 (poly-H)。

## 〔合成例 9〕

於 200 mL 之燒瓶中添加 8.7 g 之無水馬來酸、  
27.2 g 之雙-(三甲基矽甲基)乙烯基甲基矽烷、  
4.1 g 之甲基丙烯酸 1-乙基環戊酯、10 g 作為溶媒  
之四氫呋喃。將此反應容器於氮氣環境下，冷卻至 -70  
℃，並進行 3 次減壓排氣、流通氮氣等步驟。升溫至室溫  
後，添加 2.2 g 作為聚合起始劑之 2,2'-偶氮雙  
(2,4-二甲基戊腈)，升溫至 55℃ 後，使其反應 25  
小時。此反應液中加入 10 mL 丙酮稀釋後，使其於  
4.5 L 異丙醇溶液中沉澱，將所得白色固體過濾後，於  
40℃ 下減壓乾燥，得白色聚合物 24 g。

所得聚合物經 <sup>13</sup>C，<sup>1</sup>H-NMR，及 GPC 測定結  
果，得以下分析結果。

共聚合組成比

無水馬來酸：雙-(三甲基矽甲基)乙烯基甲基矽烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂



### 五、發明說明 ( 58 )

： 甲基丙烯酸 1 - 乙基環戊酯 = 3 5 . 4 : 1 5 . 2 :  
1 9 . 4

重量平均分子量 (  $M_w$  ) = 1 0 , 8 0 0

分子量分布 (  $M_w / M_n$  ) = 1 . 8 9

將其作為 ( p o l y - I ) 。

#### [ 合成例 1 0 ]

於 2 0 0 m L 之燒瓶中添加 7 . 5 g 之無水馬來酸、  
2 2 . 1 g 之乙烯基庚甲基環四矽氧烷、9 . 9 g 之甲基  
丙烯酸 1 - 乙基金剛烷酯、1 0 g 作為溶媒之四氫呋喃。  
將此反應容器於氮氣環境下，冷卻至  $-70^{\circ}\text{C}$ ，並進行 3  
次減壓排氣、流通氮氣等步驟。升溫至室溫後，添加  
2 . 0 g 作為聚合起始劑之 2 , 2' - 偶氮雙 ( 2 , 4 -  
二甲基戊腈 )，升溫至  $55^{\circ}\text{C}$  後，使其反應 2 5 小時。此  
反應液中加入 1 0 m L 丙酮稀釋後，使其於 4 . 5 L 異丙  
醇溶液中沉澱，將所得白色固體過濾後，於  $40^{\circ}\text{C}$  下減壓  
乾燥，得白色聚合物 3 0 g 。

所得聚合物經  $^{13}\text{C}$ ， $^1\text{H}$  - N M R，及 G P C 測定結  
果，得以下分析結果。

#### 共聚合組成比

無水馬來酸：乙烯基庚甲基環四矽氧烷：甲基丙烯酸  
1 - 乙基金剛烷酯 = 4 9 . 4 : 1 5 . 4 : 3 5 . 2

重量平均分子量 (  $M_w$  ) = 1 6 , 6 0 0

## 五、發明說明 ( 59 )

分子量分布 (  $M_w / M_n$  ) = 1 . 8 9

將其作為 ( p o l y - J ) 。

### [ 聚合物之合成比較例 1 ]

甲基丙烯酸三 ( 三甲基矽基 ) 矽乙基與甲基丙烯酸 5 - 氧代 - 4 - 氧雜三環 [ 4 . 2 . 1 . 0 3 , 7 ] 壬 - 2 - 基共聚合物 ( 7 : 3 ) 之合成

依聚合物合成例 1 相同方法合成。

依光散亂法求得其重量平均分子量為 1 1 , 0 0 0 g / m o l , G P C 溶解曲線測得之分散度 ( =  $M_w / M_n$  ) 為 1 . 6 5 之聚合物。又, 依  $^1H - NMR$  測定結果, 聚合物中之比例為 7 : 3 。

### [ 聚合物之合成比較例 2 ]

甲基丙烯酸 3 - [ 三 ( 三甲基矽氧基 ) 矽基 ] 丙基與 t - 丁酯與甲基丙烯酸 5 - 氧代 - 4 - 氧雜三環 [ 4 . 2 . 1 . 0 3 , 7 ] 壬 - 2 - 基共聚合物 ( 2 : 5 : 3 ) 之合成

依聚合物合成例 1 相同方法合成。

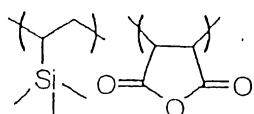
依光散亂法求得其重量平均分子量為 1 3 , 0 0 0 g / m o l , G P C 溶解曲線測得之分散度 ( =  $M_w / M_n$  ) 為 1 . 7 8 之聚合物。又, 依  $^1H - NMR$  測定結果, 聚合物中之比例為 2 : 5 : 3 。

以下係為合成所得聚合物之構造式。

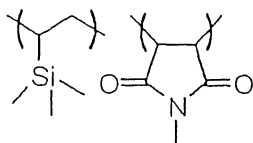
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

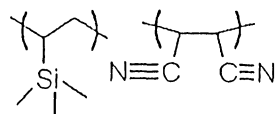
## 五、發明說明 ( 60 )



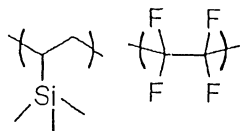
poly-A



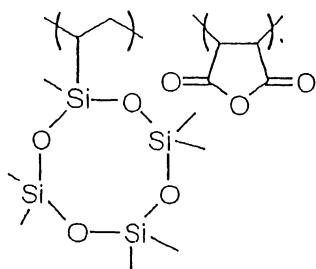
poly-B



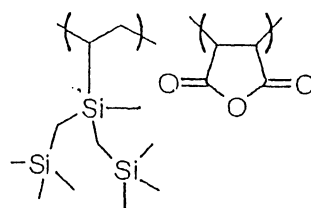
poly-C



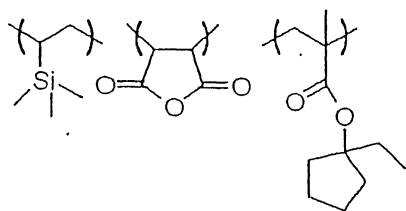
poly-D



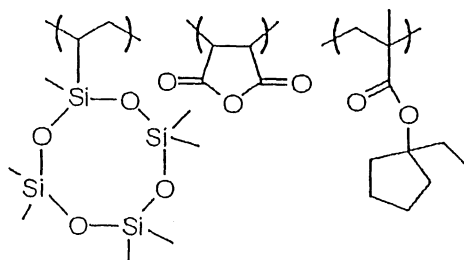
poly-E



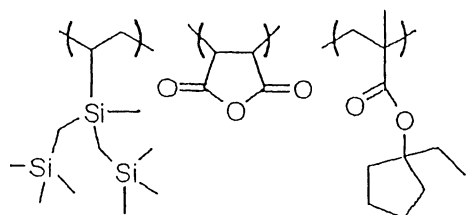
poly-F



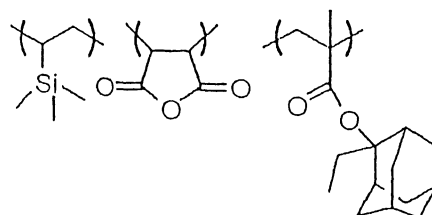
poly-G



poly-H



poly-I



poly-J

## 〔 乾 蝕 刻 試 驗 〕

將所得聚合物 1 g 充分溶解於 5 g 丙二醇單甲基醚乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 61 )

酸酯中，並以  $0.1 \mu m$  過濾器過濾，製得聚合物溶液。

將聚合物溶液塗佈於矽晶圓上，再將此矽晶圓於  $100^\circ C$  下進行 90 秒之熱培處理，製得厚度  $500 nm$  之光阻膜。

隨後於製得聚合物膜之晶圓上，依下記 2 條件進行乾蝕刻，並求得乾蝕刻前後之聚合物膜的膜厚度差。

### ( 1 ) $O_2$ 氣體之蝕刻試驗

使用東京電子公司製乾蝕刻裝置 TE-8500，求得蝕刻前後之膜厚度差。蝕刻條件係如下所示。

[ 表 1 ]

|            |          |
|------------|----------|
| 反應室壓力      | 60Pa     |
| RF 能量      | 600W     |
| Ar 氣體流量    | 40ml/min |
| $O_2$ 氣體流量 | 60ml/min |
| 間隙         | 9mm      |
| 時間         | 60sec    |

### ( 2 ) $Cl_2 / BCl_3$ 系氣體之乾蝕刻試驗

使用日電公司製乾蝕刻裝置 L-507D-L，求得蝕刻前後之膜厚度差。蝕刻條件係如下所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ( 62)

[表 2]

|                       |           |
|-----------------------|-----------|
| 反應室壓力                 | 40Pa      |
| RF 能量                 | 300W      |
| 間隙                    | 9mm       |
| Cl <sub>2</sub> 氣體流量  | 30ml/min  |
| BCl <sub>3</sub> 氣體流量 | 30ml/min  |
| CHF <sub>3</sub> 氣體流量 | 100ml/min |
| O <sub>2</sub> 氣體流量   | 2ml/min   |
| 時間                    | 60sec     |

蝕刻試驗結果係如表3所示。

## 五、發明說明 ( 63 )

[表 3]

| 聚合物名     | O <sub>2</sub> 氣體蝕刻速度<br>(ml/min) | Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> 系氣體<br>蝕刻速度 (ml/min) |
|----------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------|
| poly-A   | 232                               | 218                                                    |
| poly-B   | 250                               | 240                                                    |
| poly-C   | 180                               | 177                                                    |
| poly-D   | 380                               | 250                                                    |
| poly-E   | 170                               | 190                                                    |
| poly-F   | 150                               | 160                                                    |
| poly-G   | 520                               | 106                                                    |
| poly-H   | 480                               | 108                                                    |
| poly-I   | 110                               | 210                                                    |
| poly-J   | 180                               | 350                                                    |
| 比較例聚合物-1 | 580                               | 380                                                    |
| 比較例聚合物-2 | 620                               | 420                                                    |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 〔光阻之評估〕

將聚合物 G 至 J 所示之聚矽氧烷聚合物、P A G 1、2 所示酸產生劑、D R I 1、2 所示溶解控制劑依表 4 組成內容出充分溶解於含有 0.01 重量% F C - 430 (住友 3 M 公司製) 之丙二醇單甲基醚乙酸酯 (P G M E A) 溶媒 1,000 重量份中,再以 0.1  $\mu$ m 鐵氟隆製過濾器過濾分別調製光阻液。

將矽晶圓底層塗布酚醛清漆系光阻材料之 O F P R -

### 五、發明說明 ( 64 )

8 0 0 (東京應化工業公司製)，於 3 0 0 °C 下加熱 5 分鐘後，使其硬化得厚度為 0 . 5  $\mu$  m。於其上方旋轉塗布普魯科學公司製反射防止膜 (D U V - 3 0)，旋轉塗布為 1 0 0 °C、3 0 秒，經 2 0 0 °C、6 0 秒熱培後，得 5 5 n m 之厚度。

隨後再將光阻液旋轉塗布於使光阻液硬化之 D U V - 3 0 / 酚醛光阻上，使用熱壓板於 1 0 0 °C 下進行 9 0 秒之燒培，使厚度為 0 . 2  $\mu$  m。其後藉由 K r F 等離子雷射處理器 (理光公司，N A = 0 . 6 0 進行曝光，再於 1 0 0 °C、9 0 秒下進行熱培處理後，於 2 . 3 8 重量 % 之四甲基銨氫氧化物 (T H A M) 中進行 3 0 秒顯影，得正型圖型。

所得光阻圖型係依以下內容評估，其結果如表 4 內容。

#### 評估方法

將 0 . 2 0  $\mu$  m 之線路與空間形成 1 : 1 解像之曝光量為最適當之曝光量 (感度)，此曝光量分離所得之空間線路中最小線寬作為所評估之光阻的解像度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 65 )

[表 4]

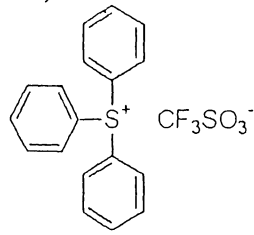
| 聚合物-<br>(重量份)   | 酸產生劑<br>(重量份) | 鹼性化合物<br>(重量份) | 溶解阻礙<br>劑(重量份) | 溶劑<br>(重量份)      | 感度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 解像度<br>(μm) |
|-----------------|---------------|----------------|----------------|------------------|-----------------------------|-------------|
| poly-G<br>(100) | PAG1<br>(2)   | 三丁基胺<br>(0.1)  | -              | PGMEA<br>(1,000) | 26                          | 0.16        |
| poly-H<br>(100) | PAG1<br>(2)   | 三丁基胺<br>(0.1)  | -              | PGMEA<br>(1,000) | 20                          | 0.17        |
| poly-I<br>(100) | PAG1<br>(2)   | 三丁基胺<br>(0.1)  | -              | PGMEA<br>(1,000) | 24                          | 0.18        |
| poly-J<br>(100) | PAG1<br>(2)   | 三丁基胺<br>(0.1)  | -              | PGMEA<br>(1,000) | 28                          | 0.15        |
| poly-G<br>(100) | PAG2<br>(2)   | 三丁基胺<br>(0.1)  | -              | PGMEA<br>(1,000) | 16                          | 0.18        |
| poly-G<br>(100) | PAG1<br>(2)   | TMMEA<br>(0.2) | -              | PGMEA<br>(1,000) | 28                          | 0.17        |
| poly-G<br>(100) | PAG1<br>(2)   | AAA<br>(0.2)   | -              | PGMEA<br>(1,000) | 33                          | 0.16        |
| poly-G<br>(100) | PAG1<br>(2)   | AACN<br>(0.2)  | -              | PGMEA<br>(1,000) | 35                          | 0.16        |
| poly-H<br>(100) | PAG1<br>(2)   | 三丁基胺<br>(0.1)  | DR11           | PGMEA<br>(1,000) | 22                          | 0.17        |
| poly-I<br>(100) | PAG1<br>(2)   | 三丁基胺<br>(0.1)  | DR12           | PGMEA<br>(1,000) | 22                          | 0.17        |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

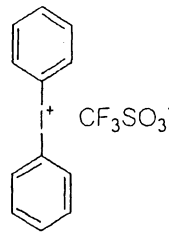
訂



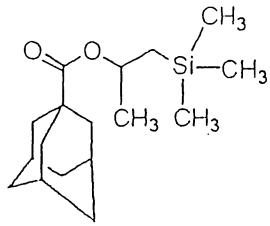
## 五、發明說明 ( 66 )



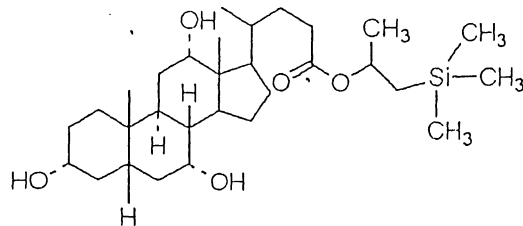
PAG1



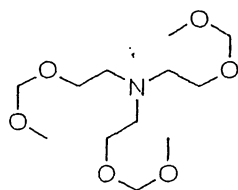
PAG2



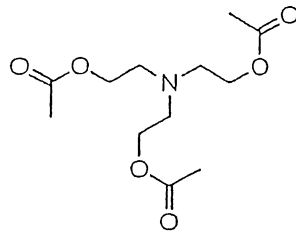
DRI1



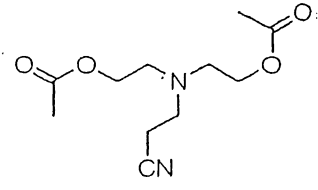
DRI2



TMMEA



AAA



AACN

## 【圖示簡單說明】

圖 1：使用氧蝕刻之加工步驟說明圖。

圖 2：使用氟系蝕刻之加工步驟說明圖。

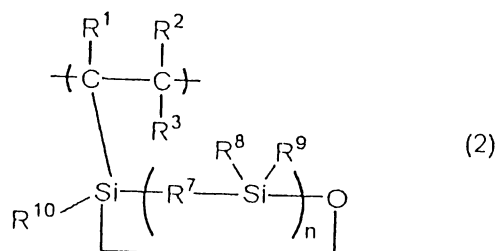
## 【主要元件符號之說明】

- 1、底層基板
- 2、被加工基板
- 3、有機膜
- 4、光阻層
- 5、曝光
- 6、被加工基板

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

含矽之高分子化合物，光阻材料)  
及圖型之形成方法

$$\begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \\ | \quad | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \quad | \\ \text{Si} \quad \text{R}^3 \\ | \quad | \\ \text{R}^4 \quad \text{R}^5 \quad \text{R}^6 \end{array} \quad (1)$$


英文發明摘要 (發明之名稱：

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：)

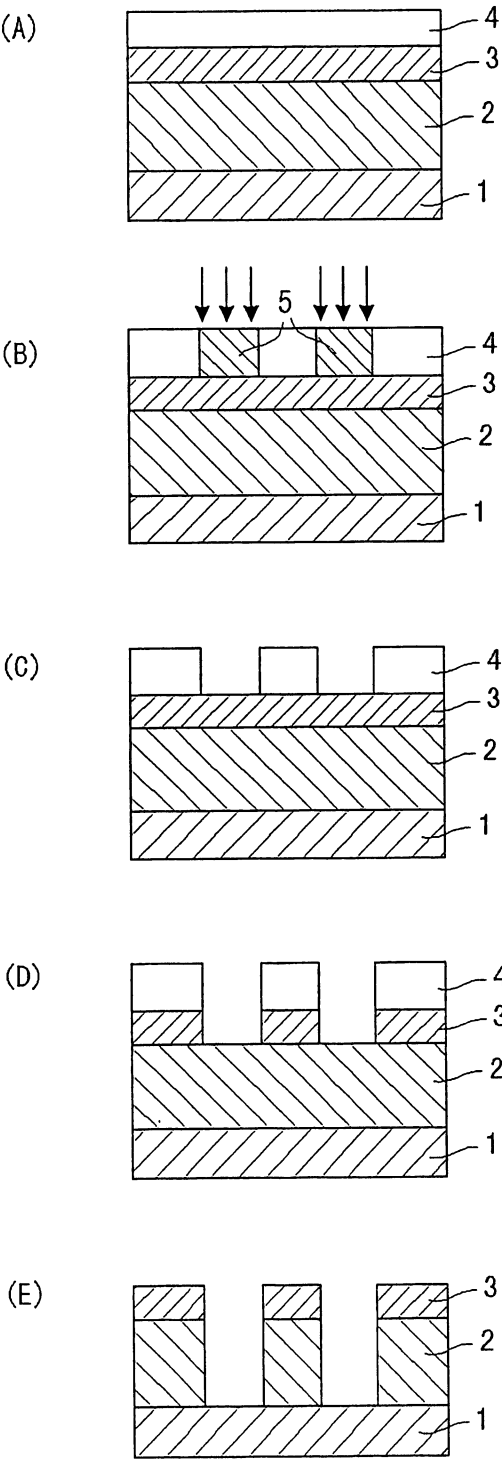
式中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 為氫原子、或為烷基， $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 為烷基、鹵烷基、或含矽烷基， $R^7$ 為氧原子， $R^8$ 至 $R^{10}$ 為烷基、氟化烷基、或芳基， $n$ 為2至10之整數)。

本發明之光阻材料，可感應高能量線，且對於300nm以下之波長具有優良之感度、解像性、氧等離子蝕刻耐性。

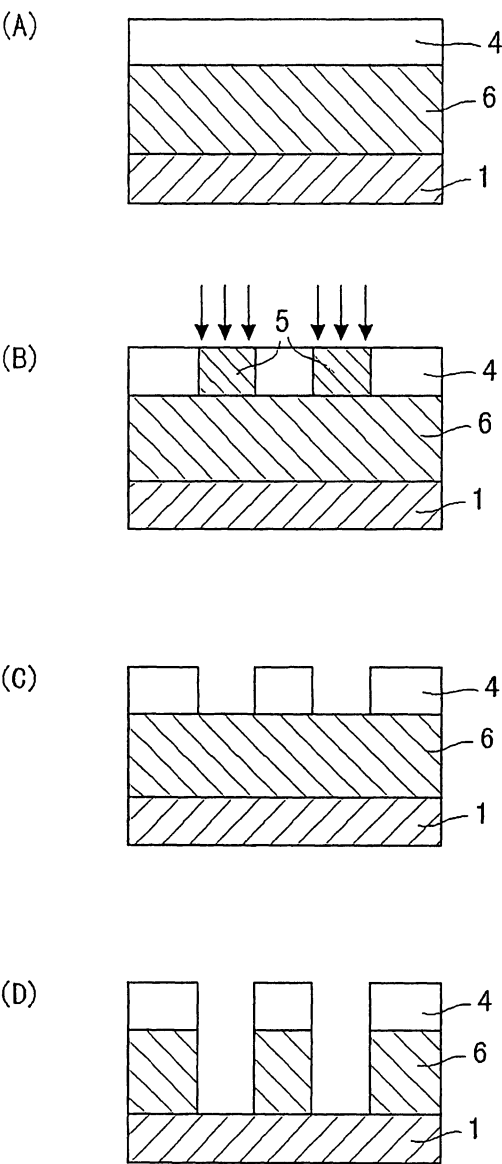
## 英文發明摘要(發明之名稱：)

第 1 圖

743986



第 2 圖



|      |                                                                                      |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 申請日期 | 91 年 2 月 27 日                                                                        |
| 案 號  | 91103644                                                                             |
| 類 別  | C08F <sup>23</sup> /08, <sup>22</sup> /20, <sup>22</sup> /06, G03F <sup>7</sup> /039 |

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書  
新 型

|             |               |                                                           |
|-------------|---------------|-----------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           | 含矽之高分子化合物，光阻材料及圖型之形成方法                                    |
|             | 英 文           |                                                           |
| 二、發明<br>創作人 | 姓 名           | (1) 武田隆信<br>(2) 畠山潤<br>(3) 石原俊信                           |
|             | 國 籍           | (1) 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          | (2) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一<br>(3) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八一一 |
| 三、申請人       | 姓 名<br>(名稱)   | (1) 信越化學工業股份有限公司<br>信越化学工業株式会社                            |
|             | 國 籍           | (1) 日本                                                    |
|             | 住、居所<br>(事務所) | (1) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號                                  |
|             | 代 表 人<br>姓 名  | (1) 金川千尋                                                  |

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 3 )

率。

又，以往於有段差之基板上欲形成具有高深寬比 ( aspect ratio ) 圖型時，一般已知以使用 2 層光阻法為較佳。此外，2 層光阻膜一般係使用減顯像液進行顯像，故需要羥基或羧基等具有親水性基之高分子聚矽氧烷化合物。

聚矽氧烷矽增強化學性正型光阻材料，例如係使用具有安定之鹼可溶性聚矽氧烷聚合物的聚羥基苄基倍半矽氧烷之苯酚性羥基中一部分受 t - B o t 基保護之化合物作為基礎樹脂使用，並將其與酸產生劑組合而作為 K r F 用聚矽氧烷矽增強化學性正型光阻材料之提案 ( 特開平 7 - 1 1 8 6 5 1 號，SPIE vol. 1 9 2 5 ( 1 9 9 3 ) p 3 7 7 等 ) 。對於用於 A r F 者，例如將環己基羧酸乙酸不穩定基取代形式之倍半矽氧烷作為基礎樹脂使用之正型光阻等提案 ( 特開平 10-324748 號，特開平 11-302382 號公報，SPIE vol. 3333-07 ( 1998 ) p62 ) 。或使用含矽之丙烯酸單體之含聚矽氧烷之聚合物等提案 ( 特開平 9-110938 號，J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 9 No. 3 ( 1996 ) p435-446 ) 。

丙烯酸支鏈型之含矽聚合物之缺點，例如氧電蝕刻中乾蝕刻耐性降倍半矽氧烷矽聚合物為弱等缺點。此應為含矽量較低與，聚合物之主骨架不相同等原因所造成者。又，矽氧烷之支鏈型，因對顯像液具有撥水性，故會有不易受顯像液潤濕之缺點。其中，三矽烷或四矽烷支鏈型，因含矽量高，故有使用以含矽基作為酸解離性之重複單位的

## 五、發明說明(4)

聚合物提案(SPIE vol. 3678 p214, p241, p562)。但,對於200nm以下之波長中,二矽烷以上之矽烷化合物,因具有較強之吸收,故導入率過多時將會有造成透過率降低之缺點。又,亦有使用含有酸不穩定基矽之嘗試等提案(SPIE vol. 3678 p420等),因酸解離性能較低,故環境安定性較低,而會有容易產生T-冠狀外觀之缺點。

相對於此,本發明申請人則提出先將矽導入環狀烴基之酸不穩定的提案(特願平11-342380號)。此化合物具有優良酸解離性,且具有可防止T-冠狀外觀等優點,此外,於一個環狀烴內等入2個以上矽時亦可提高乾蝕刻耐性。又,使碳原子存在於矽原子間,而可避免產生二矽鍵結下,亦可降低因ArF所造成之透過率降低之疑慮。

但,丙烯酸支鏈型含矽聚合物之最大缺點,係為例如玻璃移轉點(Tg)較低等。增強化學性光阻經由後曝光之加熱(PEB),會引起酸不安定基之解離反應,故至少需具有加熱溫度以上之Tg。一般之PEB溫度為80至150℃,故需要150℃左右之Tg。於Tg以上溫度進行PEB時,可使酸於熱流之聚合物中擴散,而造成無法控制顯像後之圖型尺寸。

此外,丙烯酸支鏈型含矽聚合物之缺點,以測長SEM觀察時,測定中之線路尺寸將變成較細。此係因受電子束照射而造成酯基受切斷,使酯先行揮發之緣故。又,以F<sub>2</sub>雷射照射時,亦會造成光阻膜厚度減少等現象。此



## 五、發明說明(5)

亦因照射 V U V 雷射造成酯基受切斷所造成之體積收縮之結果。照射 V U V 雷射，使酯上之聚矽氧烷形成支鏈性之聚合物，聚矽氧烷化合物則會有揮發之可能性。聚矽氧烷化合物堆積於投影透鏡表面時，亦會造成透過率降低等問題。特別是聚矽氧烷化合物之堆積物，較烴系堆積物更不易去除。

本發明鑒於上述情事，以提出一種具有高感度、高解像度，特別是適合形成具有高深寬比圖型之2層光阻法之材料，可形成具有優良耐熱性圖型之光阻材料，特別是適合作為增強化學性正型光阻材料基礎樹脂之新穎含矽之高分子化合物，及使用該化合物作為基礎樹脂之光阻材料與圖形之形成方法等為目的。

### 【發明之內容與發明之實施形態】

本發明者們為達上述之目的，對於非丙烯酸支鏈型之含矽聚合物進行各種研究結果，得知如以往之具有乙基矽烷等不飽和鍵結之聚矽氧烷經支鏈化所得之聚合物，並不能單獨進行自由基聚合，且亦不能與原波烯或丙烯酸共聚合，而例如無水馬來酸、馬來醯亞胺衍生物、四氟乙烯所代表之電子密度較低且具有不飽和鍵結之化合物，可與乙炔基矽烷形成共聚合。此外，乙炔基矽烷若形成由含有2個以上矽原子之含有不飽合基之聚矽氧烷單體時，可提高氧蝕刻耐性，若使聚矽氧烷形成環狀或箱形時，將更可提高氧蝕刻耐性，基於此一研究而完成了本發明。

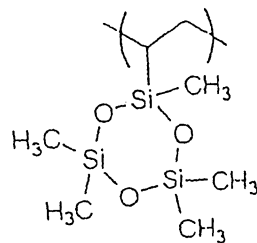
## 六、申請專利範圍

1

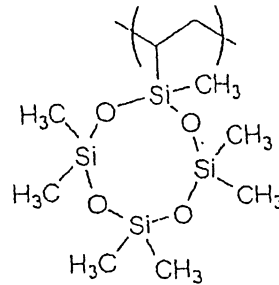
附件 4: 第 91103644 號 專利 申請 案  
中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 94 年 6 月 6 日 修正

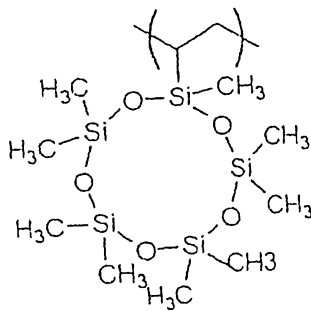
1 . 一種 含 矽 之 高 分 子 化 合 物 , 其 特 徵 係 含 有 式 ( 2 ) - 1 ~ ( 2 ) - 4 所 選 出 之 重 複 單 位 及 式 ( 3 ) 所 示 重 複 單 位 者 ;



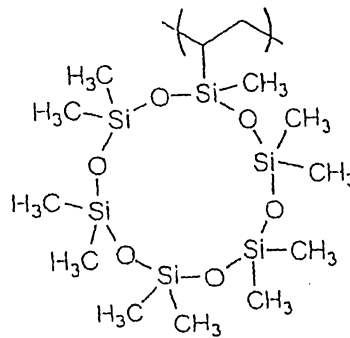
(2)-1



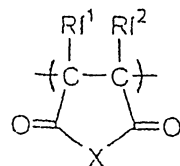
(2)-2



(2)-3



(2)-4



(3)

( 式 中 , X 為 氧 原 子 、 硫 原 子 、 或 為 - N R - , R 為  
氫 原 子 、 羥 基 、 碳 數 1 至 1 0 之 直 鏈 狀 、 支 鏈 狀 或 環 狀 烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

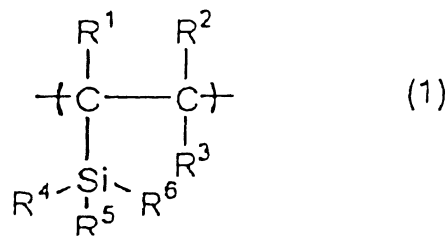
總

## 六、申請專利範圍

2

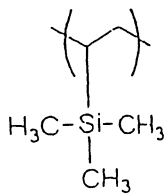
基、或芳基，亦可含有酸不穩定基， $R^1$ 、 $R^2$ 可為相同或不同之氫原子、氟原子、或三氟甲基）。

2．如申請專利範圍第1項之含矽之高分子化合物，其尚含有式（1）所示重複單位者；

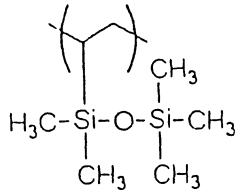


（式中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 為氫原子、或碳數1至10之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基， $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 為相同或不同之碳數1至20之烷基、鹵烷基、碳數6至20之芳基、或與式中之矽原子形成矽氧烷鍵結或以矽伸烷基鍵結之含矽基）。

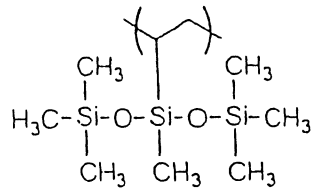
3．如申請專利範圍第2項之含矽之高分子化合物，其中式（1）所示含矽之重複單位係由下記式（1）-1～（1）-8所選出者；



(1)-1



(1)-2



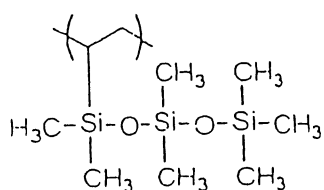
(1)-3

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

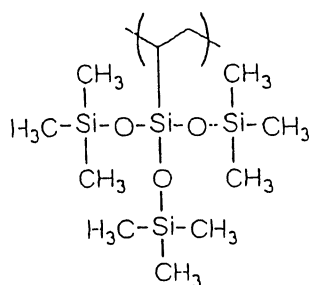
訂

## 六、申請專利範圍

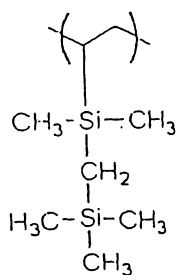
3



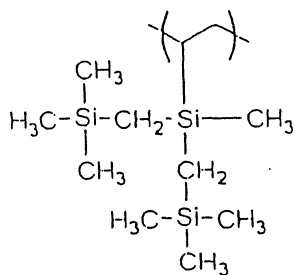
(1)-4



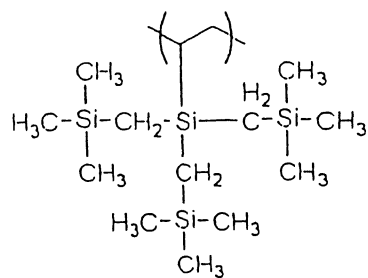
(1)-5



(1)-6



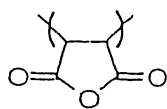
(1)-7



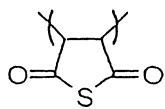
(1)-8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

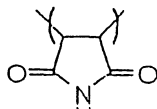
4. 如申請專利範圍第1項之含矽高分子化合物，其中式(3)所示重複單位係由(3)-1至(3)-4所選出者；



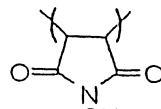
(3)-1



(3)-2



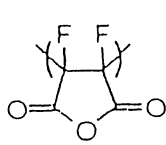
(3)-3



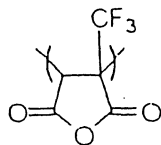
(3)-4

## 六、申請專利範圍

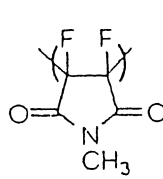
4



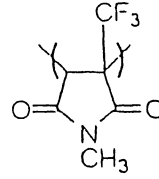
(3)-8



(3)-9

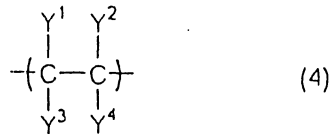


(3)-10



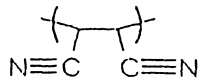
(3)-11

5 . 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之含矽之高分子化合物，其尚含有式 ( 4 ) 所示重複單位；

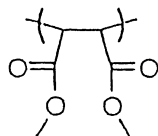


( 式中， $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$  各自為氫原子、氟原子、氯原子、溴原子、氰基、烷氧羰基、氟取代烷基、或氟取代烷氧羰基，其可為相同或不同 ) 。

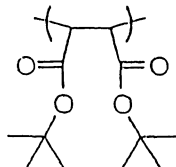
6 . 如申請專利範圍第 5 項之含矽之高分子化合物，其中式 ( 4 ) 之重複單位係由 ( 4 ) - 1 至 ( 4 ) - 10 所選出者；



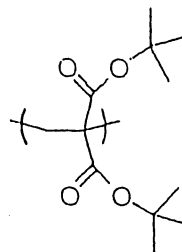
(4)-1



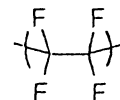
(4)-2



(4)-3



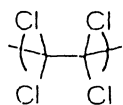
(4)-4



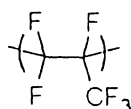
(4)-5

## 六、申請專利範圍

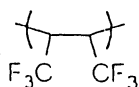
5



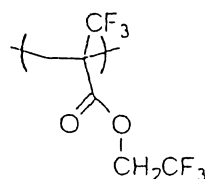
(4)-6



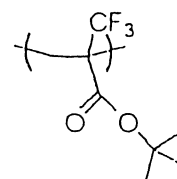
(4)-7



(4)-8

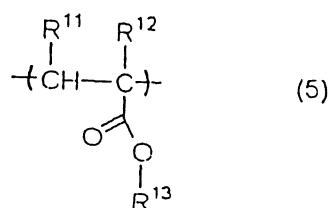


(4)-9



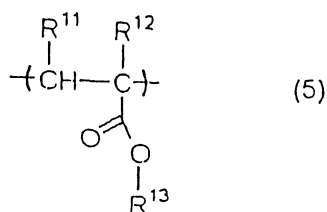
(4)-10

7. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之含矽之高分子化合物，其尚含有式(5)所示重複單位；



(式中， $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 為氫原子、碳數1至10之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基， $\text{R}^{13}$ 為酸不穩定基或密著性基)

8. 如申請專利範圍第5項之含矽之高分子化合物，其尚含有式(5)所示重複單位；



(式中， $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 為氫原子、碳數1至10之直鏈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

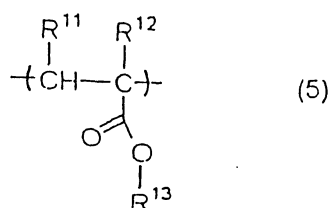
訂

## 六、申請專利範圍

6

狀、支鏈狀或環狀烷基， $R^{13}$  為酸不穩定基或密著性基）

9 . 如申請專利範圍第 6 項之含矽之高分子化合物，其尚含有式（5）所示重複單位；



（式中， $R^{11}$ 、 $R^{12}$  為氫原子、碳數 1 至 10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基， $R^{13}$  為酸不穩定基或密著性基）

10 . 一種光阻材料，其係含有申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之高分子化合物者。

11 . 一種增強化學性正型光阻材料，其係含有

（1）申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之高分子化合物，

（2）酸產生劑，

（3）有機溶劑。

12 . 如申請專利範圍第 11 項之光阻材料，其尚含有溶解阻礙劑。

13 . 如申請專利範圍第 11 或 12 項之光阻材料，其尚含有鹼性化合物。

14 . 一種圖型之形成方法，其特徵係包含

## 六、申請專利範圍

7

(1) 將申請專利範圍第10至13項中任一項之光阻材料塗佈於基板上以形成光阻層之步驟，

(2) 隨後於加熱處理後，介由光罩使用波長300nm以下之高能量線或電子線進行曝光之步驟與，

(3) 必要時於加熱處理後，對光阻層使用顯影液進行顯影之步驟。

15. 一種光阻圖型之形成方法，其特徵係包含

(1) 將層合於底層基板上之被加工基板上，介由有機膜將申請專利範圍第10至13項中任一項之光阻材料塗佈於基板上以形成光阻層之步驟，

(2) 隨後於加熱處理後，將光阻層介由光罩使用波長300nm以下之高能量線或電子線進行曝光之步驟與，

(3) 必要時於加熱處理後，對光阻層使用顯影液進行顯影之步驟，

(4) 以包含氧電漿蝕刻之蝕刻方法，對上記去除光阻層之部分的有機膜及被加工基板進行加工者。

16. 如申請專利範圍第15項之光阻圖型之形成方法，其中，有機膜係為酚醛清漆樹脂或聚苯乙烯。

17. 一種光阻圖型之形成方法，其特徵係包含

(1) 將層合於底層基板上之被加工基板上，將申請專利範圍第10至13項中任一項之光阻材料塗佈於基板上以形成光阻層之步驟，

(2) 隨後於加熱處理後，將光阻層介由光罩使用波

訂



## 六、申請專利範圍

8

長 3 0 0 n m 以下之高能量線或電子線進行曝光之步驟與

( 3 ) 必要時於加熱處理後，對光阻層使用顯影液進行顯影之步驟，

( 4 ) 以包含氯或溴之鹵素氣體進行蝕刻，對上記去除光阻層之部分的被加工基板進行加工者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂