

# 公 告 本

|      |               |
|------|---------------|
| 申請日期 | 89 年 12 月 1 日 |
| 案 號  | 89125640      |
| 類 別  | G03F 7/004    |

A4  
C4

554246

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

|             |               |                                                                                               |
|-------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           | 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) 島山潤<br>(2) 金生剛<br>(3) 中島睦雄                                                                |
|             | 國 籍           | (1) 日本                      (2) 日本                      (3) 日本<br>(1) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一 |
|             | 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番地一                                    |
|             |               |                                                                                               |
| 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<br>(1) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號                                                            |
|             | 住、居所<br>(事務所) |                                                                                               |
|             | 代 表 人<br>姓 名  | (1) 金川千尋                                                                                      |

裝

訂

線

|      |               |
|------|---------------|
| 申請日期 | 89 年 12 月 1 日 |
| 案 號  | 89125640      |
| 類 別  |               |

A4  
C4

( 以上各欄由本局填註 )

|               |                 |                             |
|---------------|-----------------|-----------------------------|
| 發 明 專 利 說 明 書 |                 |                             |
| 一、發明<br>名稱    | 中 文             |                             |
|               | 英 文             |                             |
| 二、發明<br>創作人   | 姓 名             | (4) 長谷川幸士                   |
|               | 國 籍             | (4) 日本                      |
|               |                 | (4) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一 |
|               | 住、居所            |                             |
| 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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

|           |
|-----------|
| 承辦人代碼：    |
| 大 類：      |
| I P C 分類： |

A6  
B6

本案已向：

日本 國 ( 地區 ) 申請專利，申請日期： 1999 年 12 月 1 日 案號： 11-342380  
， ☐ 有 ☐ 無主張優先權  
☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝  
訂  
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明（ 1 ）

### 【發明的技術領域】

本發明係關於，作為使用於半導體元件製造步驟之微細加工的增強化學性正片型光阻材料之基礎樹脂較為適用的高分子聚矽氧烷化合物，以及遠紫外線、KrF激發雷射（248nm）、ArF激發雷射（193nm）、電子線、X線等高能源光線作為曝光光源使用時的較適增強化學性正片型光阻材料，以及圖型形成方法。

### 【過去技術以及欲解決的課題】

近年來隨著LSI的高集積化與高速度化，以及要求圖形製程的微細化中，作為現在廣泛被使用的技術之光曝光，漸漸接近來自光源波長的本質解像度之界限。g線（436nm）或i線（365nm）作為光源的光曝光中，約0.5 $\mu$ m的圖形製程作為其界限，使用其所製得的LSI之集積度，相當於16MbitDRAM，然而LSI的試作僅到此階段為止，更微細化技術之開發成為必須急速解決之任務。

作為欲微細化圖形之方法之一，有將使用於電阻圖形形成的曝光光進行短波長化之方法，256Mbit（加工寸法為0.25 $\mu$ m以下）DRAM（動態・隨機・存取・記憶）的量產步驟中，取代作為曝光光線的i線（365nm）利用短波長的KrF激發雷射（248nm）現在則被積極地討論著。但，對於必須更為微細之加工技術（加工寸法為0.2 $\mu$ m以下）的集積度為1G以上

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明（ 2 ）

之 D R A M K 製造上，較短波長的光源成為必須，特別以使用 A r F 激發雷射（ 1 9 3 n m ）的光蝕刻最近被討論著。

自從 I B M 的 I t o 、 G .C. Willson 提案出，將聚羥基苯乙烯的羥基以第三－丁氧基羰基氧基（ t - B o c 基）保護之 P B O C S T 樹脂，其中加入鎢鹽酸產生劑的增強化學性正片型光阻材料以來，種種高感度的高解像度之光阻材料即被開發。雖這些增強化學性正片型光阻材料中，任一為高感度且高解像度者，但形成微細高畫像比圖型之事，因由這些所得圖型之機械強度來看係極為困難之事。

又，如上述之聚羥基苯乙烯作為基礎樹脂使用，於過去提出許多對於遠紫外線、電子線以及 X 線具有感度之增強化學性正片型光阻材料。但，欲形成段差基板上的高畫像比之圖型，對於較優的 2 層光阻法，上述光阻材料皆為單層光阻法所成者，關於基板段差的問題、由基板的光反射問題、高畫像比的圖型形成等成為困難的問題，且於現狀實用上極為困難。

另一方面，於過去已知段差基板上高畫像比之圖型形成以 2 層光阻法為最佳，且因 2 層光阻膜為以一般之鹼性顯像液顯像，已知羥基或羧基等具有親水基的高分子聚矽氧烷化合物為必要的。

近年來作為聚矽氧烷系增強化學性正片型光阻材料，安定之鹼性可溶性聚矽氧烷聚合物之聚羥基苯甲基含矽噁

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 3 )

烷的酚性羥基之一部份以 t - B o c 基保護者作為基礎樹脂使用，這些與酸產生劑組合之聚矽氧烷系增強化學性正片型光阻材料已被提出（特開平 7 - 1 1 8 6 5 1 號公報、SPIE vol. 1 9 2 5 ( 1 9 9 3 )，3 7 7 等）。又，使用含有矽元素的丙烯酸單體之含有聚矽氧烷的聚合物被提出（特開平 9 - 1 1 0 9 3 8 號公報）。

然而，作為丙烯酸側型之含矽元素的缺點，可舉出對於氧元素電漿之乾燥蝕刻耐性與含矽噁烷系聚合物比較其較為弱。此理由被認為矽元素含有率較為低。

於此，三矽烷或四矽烷側型中，有提案出提高矽元素含有率，更使含有矽元素的取代基中含有具氧脫離性之單體的聚合物（SPIE vol. 3 6 7 8 p . 2 1 4，p . 2 4 1，p . 5 6 2）。然而，A r F 的波長中二矽烷以上之矽烷化合物因其具有較強吸收力，故有著導入率較高使得透過率降低的缺點。又，如上述以外雖有嘗試使其含有酸不安定基矽元素（SPIE vol. 3 6 7 8 p . 4 2 0）、因有者氧脫離性較為低、環境安定性較為低、容易形成 T - T o p 曲線之缺點。

本發明如上述，提供一種不僅具有高感度、高解像度，特別為作為形成高畫像比的圖型較適用之 2 層光阻法材料，且作為形成耐熱性優良圖型的增強化學性正片型光阻材料之基礎聚合物係為有用之新穎性高分子化合物，以及該化合物作為基礎聚合物而含有之增強化學性正片型光阻材料與圖型形成方法為目的。

## 五、發明說明（ 4 ）

### 【欲解決課題的方法以及發明的實施型態】

本發明者對達成上述目的作詳細研究的結果，因具有含一般式（ 1 ）或（ 2 ）所表示的矽元素的取代基而可有效率地提高矽元素含有率，發現可防止 A r F 光的透過率之降低。此式（ 1 ）、（ 2 ）的含矽元素取代基，如一般式（ 3 ）至（ 8 ）所示的酚或羧基的羥基作為取代基而具有作為氧脫離性取代基的功能。因此取代基的氧脫離性極為良好，故曝光後的環境安定性極為優良，因此可防止 T - T o p 曲線。且一個環狀羥基內導入 2 個以上矽元素，可提高乾燥蝕刻耐性。又，矽元素之間使碳原子存在，不產生二矽烷結合，可同時具有不需擔心 A r F 光下透過率的降低之特徵。

因此，本發明係提供一種高分子化合物、增強化學性光阻材料、圖型形成方法。

申請專利範圍第 1 項：

一種高分子化合物，其特徵為含有如下述一般式（ 1 ）或（ 2 ）表示的環狀矽元素之基者。

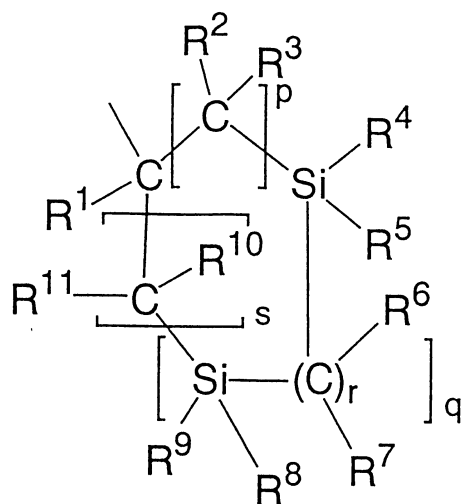
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

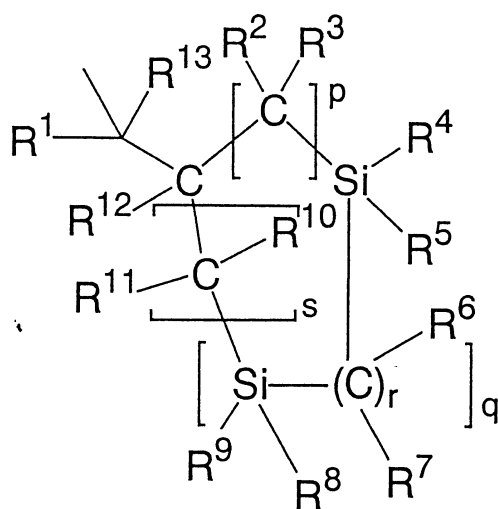
訂

線

## 五、發明說明 ( 5 )



(1)



(2)

( 式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  表示為氫原子，或碳數為 1 至 20 的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基， $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  表示為氫原子、碳數為 1 至 20 的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基、或碳數為 6 至 20 的芳基、 $p$ ， $q$ ， $r$ ， $s$  表示為 0 至 10 的整數， $1 \leq p + q + s \leq 20$  )。

申請專利範圍第 2 項：

如申請專利範圍第 1 項的高分子化合物，其中含有 1 種或 2 種以上的下述一般式 ( 3 ) 至 ( 8 ) 所表示之重複單位者。

Chemical structure of a polyorganosiloxane-polyacrylate copolymer. The structure shows a polyacrylate chain segment at the top, linked via an ester group to a central carbon atom. This central carbon is part of a network of silicon and carbon atoms. The silicon atoms are bonded to various R groups (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>14</sup>) and are connected to carbon atoms. The carbon atoms are also bonded to R groups and are part of a network structure. The entire structure is enclosed in brackets with subscripts p, q, r, s, and t.

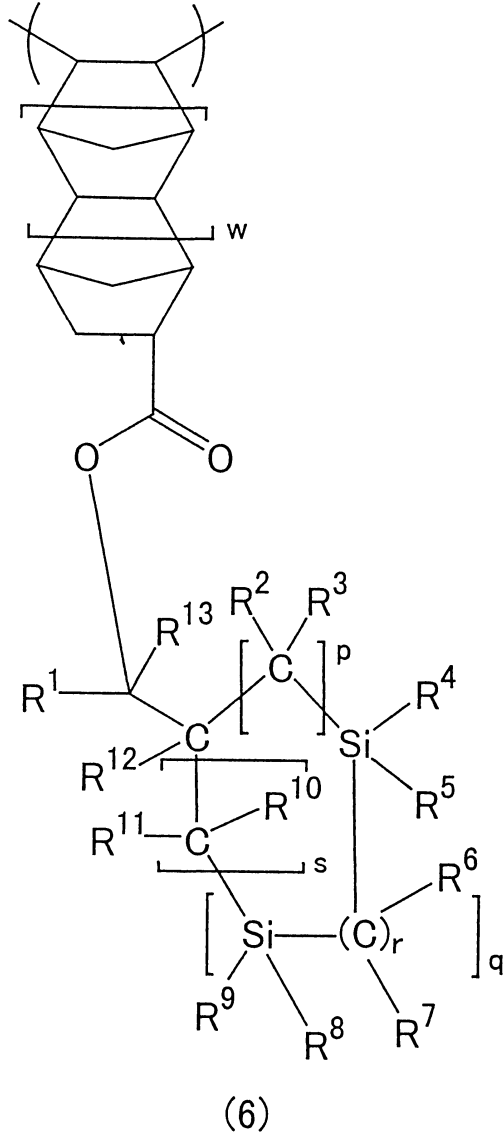
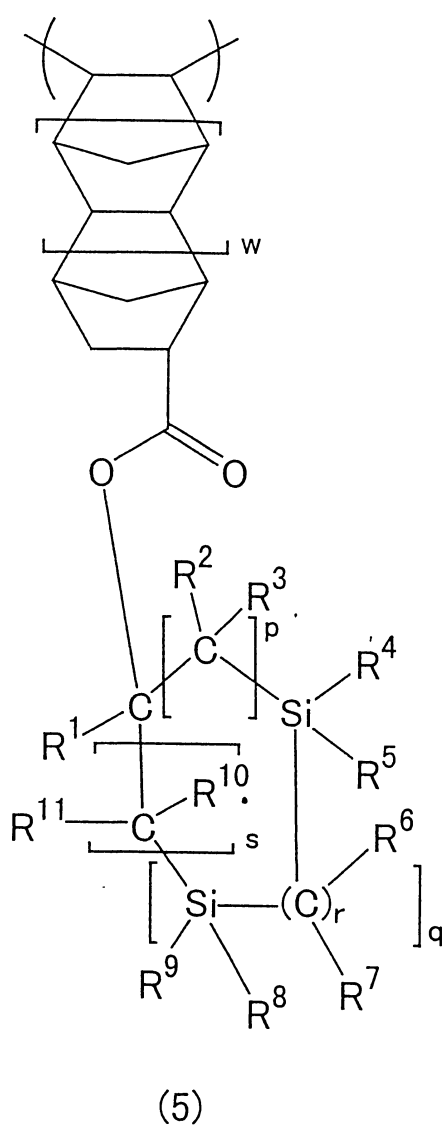
The chemical structure shows a polyorganosiloxane backbone. A central silicon atom is bonded to four groups: R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, and a siloxane chain. The siloxane chain consists of a silicon atom bonded to R<sup>9</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>7</sup>, and a carbon atom. This carbon atom is part of a repeating unit  $[\text{Si}(\text{R}^9)(\text{R}^8)\text{C}(\text{R}^7)]_q$ . The carbon atom is also bonded to a silicon atom, which is part of a repeating unit  $[\text{Si}(\text{R}^{10})(\text{R}^{11})\text{C}(\text{R}^{12})]_s$ . The silicon atom in this unit is bonded to R<sup>12</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>10</sup>, and a carbon atom. This carbon atom is part of a repeating unit  $[\text{C}(\text{R}^{13})(\text{R}^{14})\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)]_p$ . The carbon atom in this unit is also bonded to an oxygen atom, which is part of a pendant polyacrylate group. The polyacrylate group consists of a carbonyl group (C=O) bonded to an oxygen atom, which is part of a repeating unit  $[\text{O}(\text{C}(\text{R}^{14})\text{CH}_2\text{CH}_2)]_n$ .

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 7 )



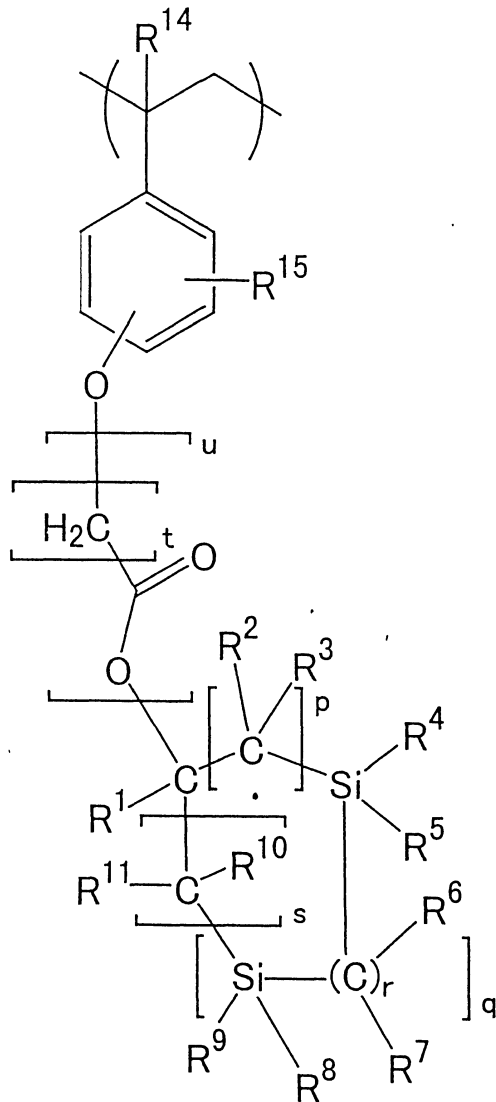
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

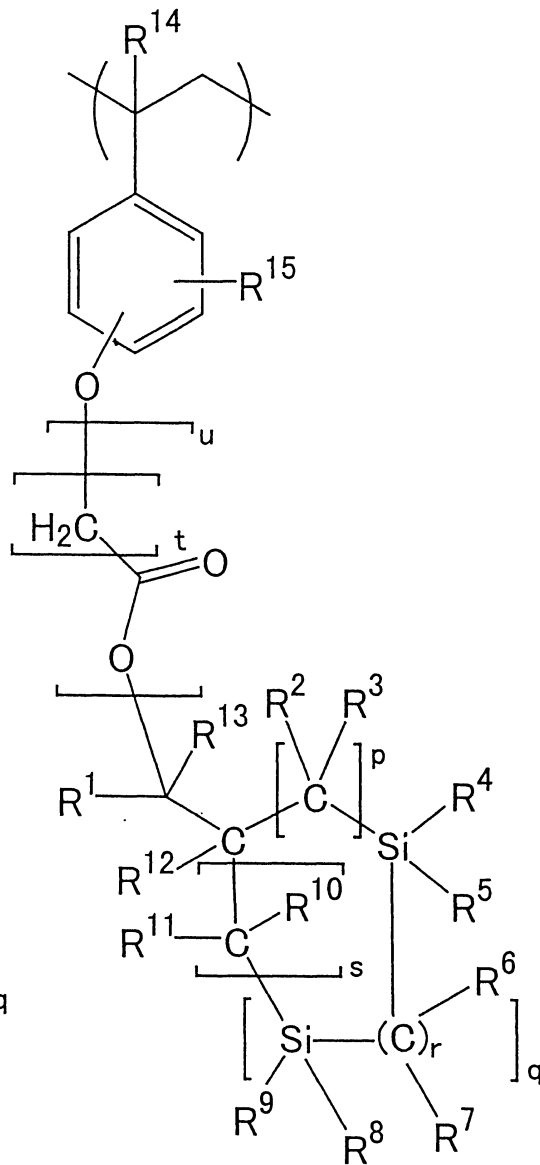
訂

線

## 五、發明說明 ( 8 )



(7)



(8)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 9 )

( 式中  $R^{1-4}$  表示為氫原子，或碳數為 1 至 20 的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基， $R^{1-5}$  表示為氫原子或碳數為 1 至 10 的烷基、 $t, u, w$  表示為  $1 \leq t \leq 5$ 、 $u$  表示為 0 或 1、 $0 \leq w \leq 5$ ， $R^1$  至  $R^{1-3}$ 、 $p, q, r, s$  表示與上述意義相同)。

申請專利範圍第 3 項：

一種增強化學性正片型光阻材料，其特徵為含有

( A ) 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項的高分子化合物、

( B ) 酸產生劑、

( C ) 有機溶劑者。

申請專利範圍第 4 項：

一種增強化學性正片型光阻材料，其特徵為含有

( A ) 申請專利範圍第 1 項或第 2 項的高分子化合物、

( B ) 酸產生劑、

( C ) 有機溶劑

( D ) 具有酸不安定基的溶解阻止劑者。

申請專利範圍第 5 項：

如申請專利範圍第 3 項或第 4 項的增強化學性正片型光阻材料，其中添加 ( E ) 鹼性化合物者。

申請專利範圍第 6 項：

一種圖型形成方法，其含有

( 1 ) 將申請專利範圍第 3、4 或 5 項的光阻材料塗

## 五、發明說明 ( 10 )

佈於被加工基板上的有機膜上，經燒烤形成光阻膜的步驟、

( 2 ) 上述光阻膜介著光罩以放射線照射的步驟、

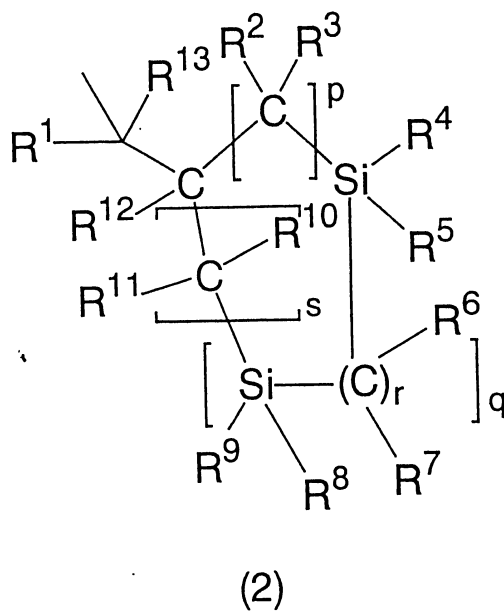
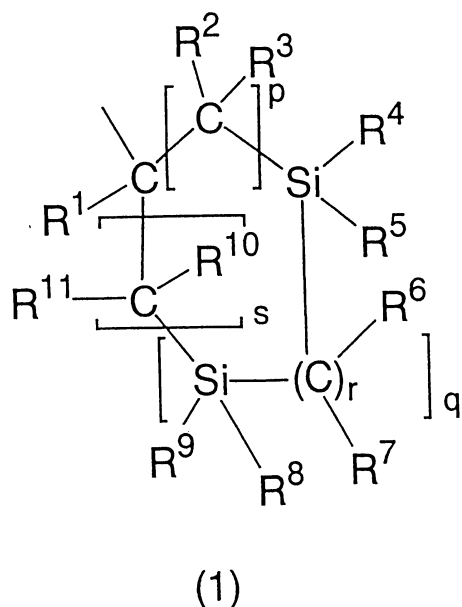
( 3 ) 因應必要經燒烤後，以鹼性水溶液顯像後溶解上述光阻膜的照射部分，形成光阻圖型的步驟、

( 4 ) 顯露出的有機膜部分使其產生氧素電漿，以乾燥蝕刻裝置進行加工之步驟。

以下則對本發明作更詳細的說明。

本發明的高分子化合物係為含有下述一般式 ( 1 ) 或 ( 2 ) 所表

示的含矽元素之基者。



( 式中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup> 表示為氫原子，或碳數為 1 至 20 的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基，R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> 表示為氫原子、碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 11)

數為 1 至 20 的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基、氟化後的碳數 1 至 20 的烷基、或碳數為 6 至 20 的芳基、 $p$ ， $q$ ， $r$ ， $s$  表示為 0 至 10 的整數， $1 \leq p + q + s \leq 20$  )。

於此，作為直鏈狀、分支狀、環狀的烷基可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三-丁基、戊基、環戊基、己基、環己基、辛基、癸基、十二烷基、硬脂烯基等可舉出，其中以碳數為 1 至 20，特別以 1 至 10 為佳。又，作為經氟化的烷基，可舉出這些烷基的氫原子一部份或全部經氟原子取代者。作為芳基可舉出苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等，其中以碳數為 6 至 12，特別以 6 至 10 者為佳。

$p$ ， $q$ ， $s$  為 0 至 10 的整數， $1 \leq p + q + s \leq 20$ ，較佳為  $p$  為 0 至 8，特別為 0 至 6， $q$  為 0 至 8，特別為 0 至 6， $s$  為 0 至 8，特別為 0 至 6， $p + q + s$  為 1 至 10，特別為 1 至 8。且  $r$  為 0 至 10 的整數，較佳為 0 至 8，特別為 0 至 6。

如上述一般式 ( 1 ) 或 ( 2 ) 的含矽素之基，例如可作為如下述一般式 ( 3 ) 至 ( 8 ) 的重複單位而結合，本發明的高分子化合物以含有 1 種或 2 種以上的這些式 ( 3 ) 至 ( 8 ) 的重複單位者為佳。

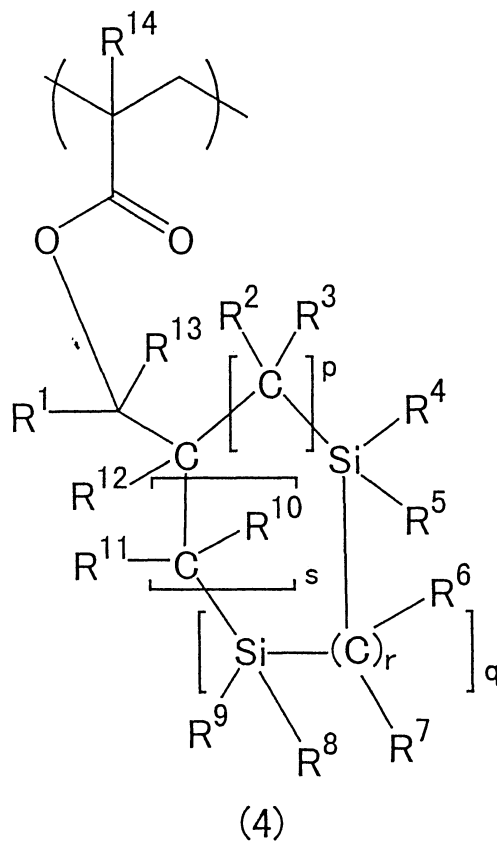
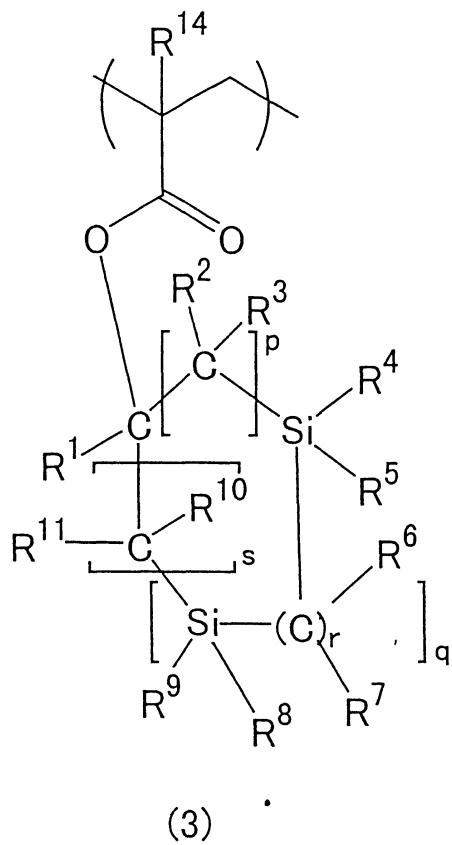
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )



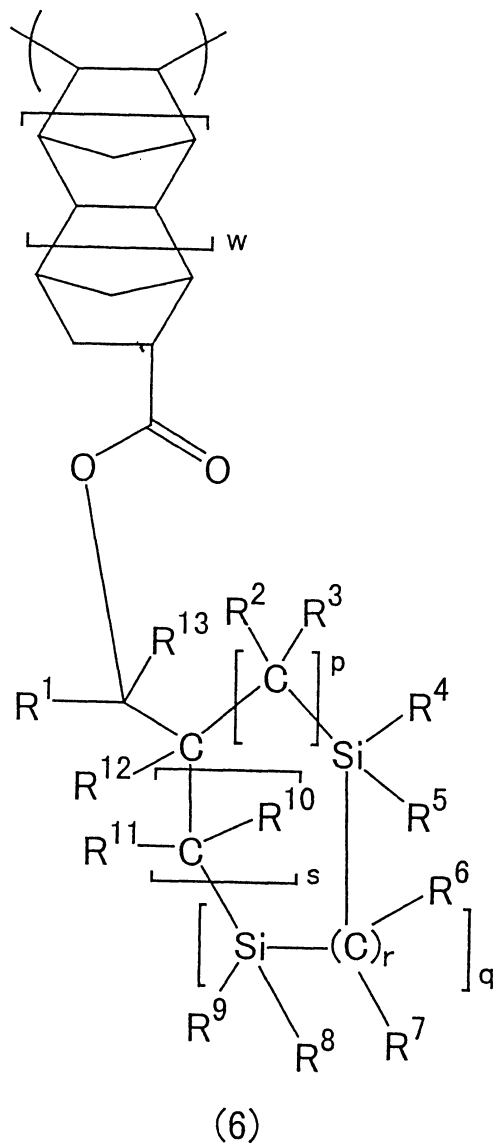
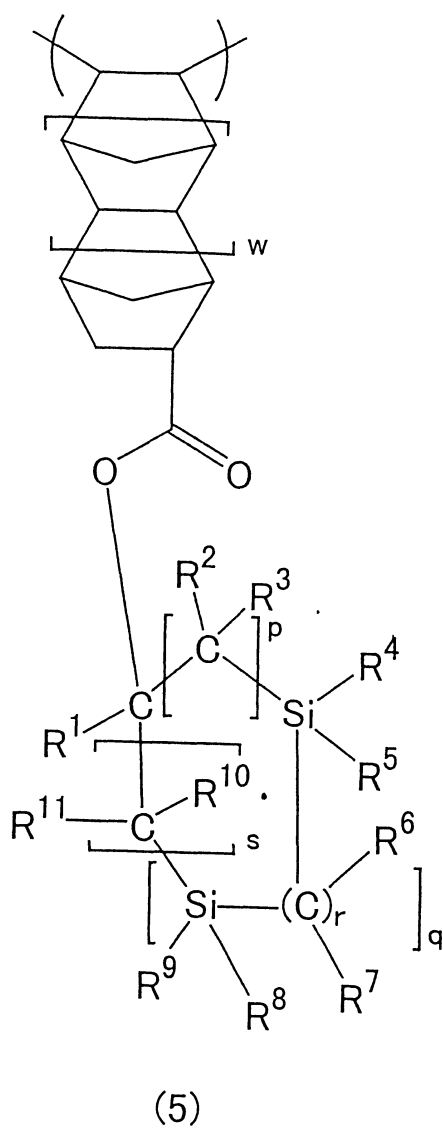
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 13 )



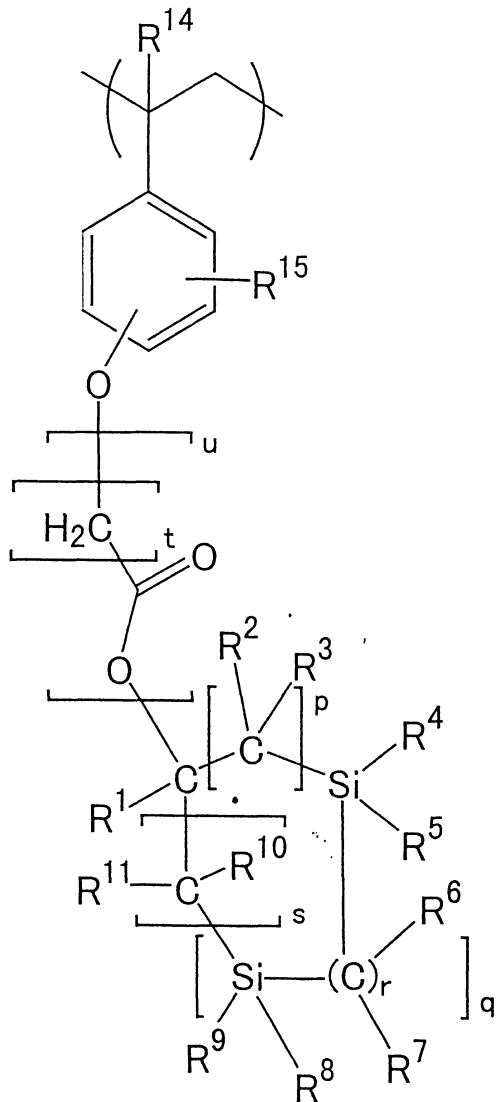
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

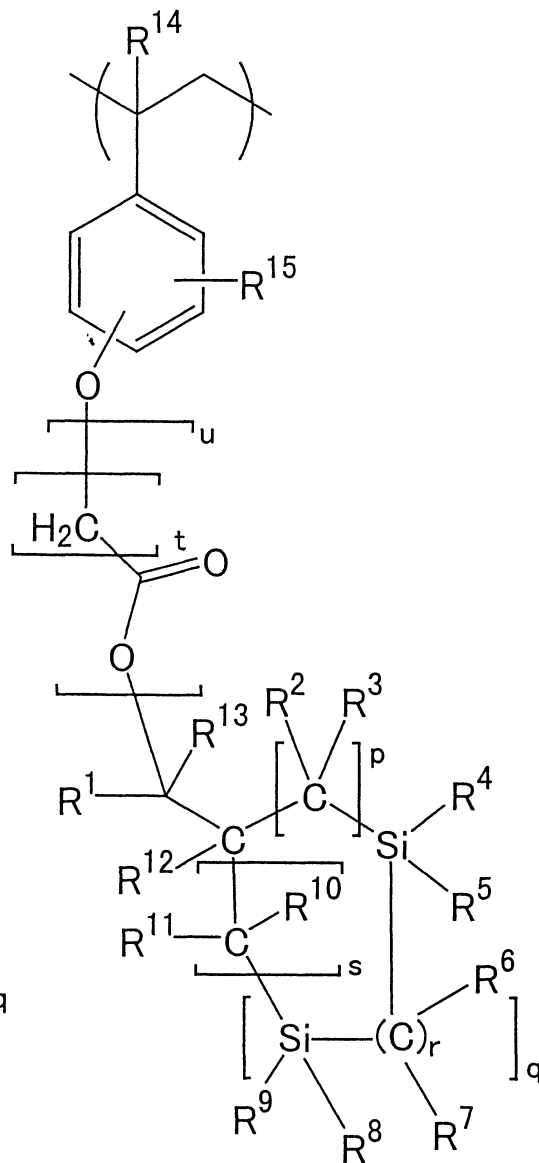
訂

線

## 五、發明說明 ( 14)



(7)



(8)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 15 )

( 式中  $R^{14}$  表示為氫原子，或碳數為 1 至 20 的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基， $R^{15}$  表示為氫原子或碳數為 1 至 10 的烷基、 $t, u, w$  表示為  $1 \leq t \leq 5$ 、 $u$  表示為 0 或 1、 $0 \leq w \leq 5$ ， $R^1$  至  $R^{13}$ 、 $p, q, r, s$  表示與上述意義相同)。

其中，作為  $R^{15}$  的烷基，可舉出如上述的相同者，其中亦可為氫原子或碳數為 1 至 10，特別可舉出 1 至 8 者。 $R^{15}$  的烷基亦可舉出如上述相同者，其中氫原子或碳數為 1 至 8，特別可舉出 1 至 6 者。 $t$  較佳為 0 至 6， $w$  較佳為 0 至 6，特別為 0 至 2。

作為上述一般式 ( 3 ) 至 ( 8 ) 的重複單位，可舉例出下述者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

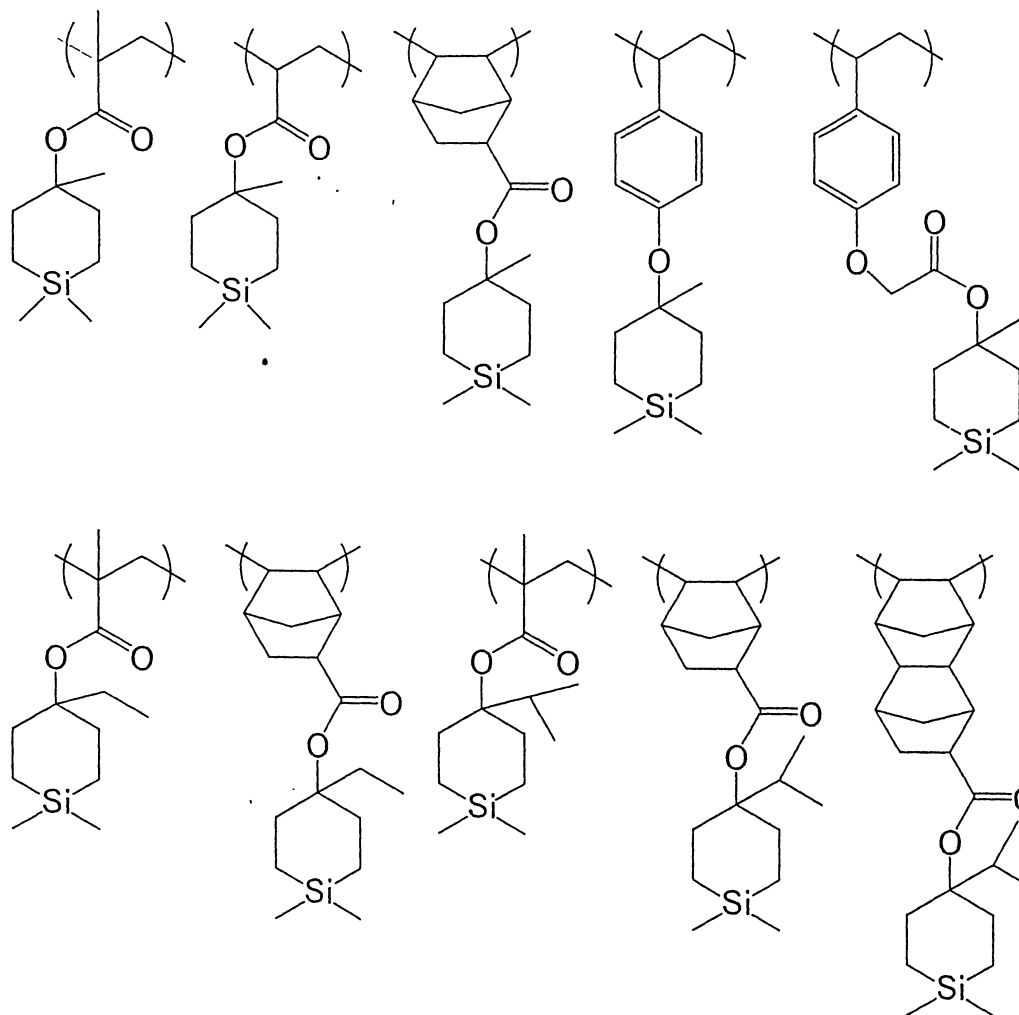
訂

線

A7

B7

## 五、發明說明 ( 16)



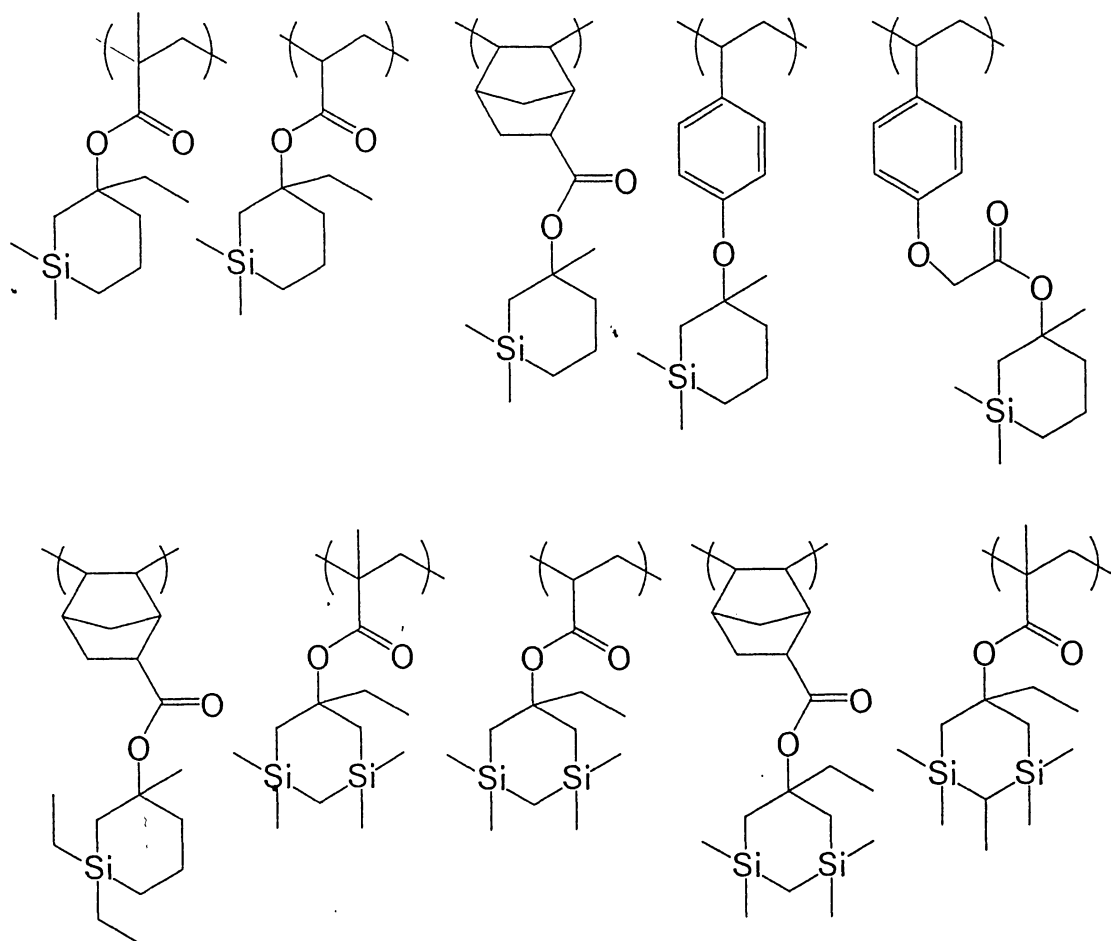
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 17 )



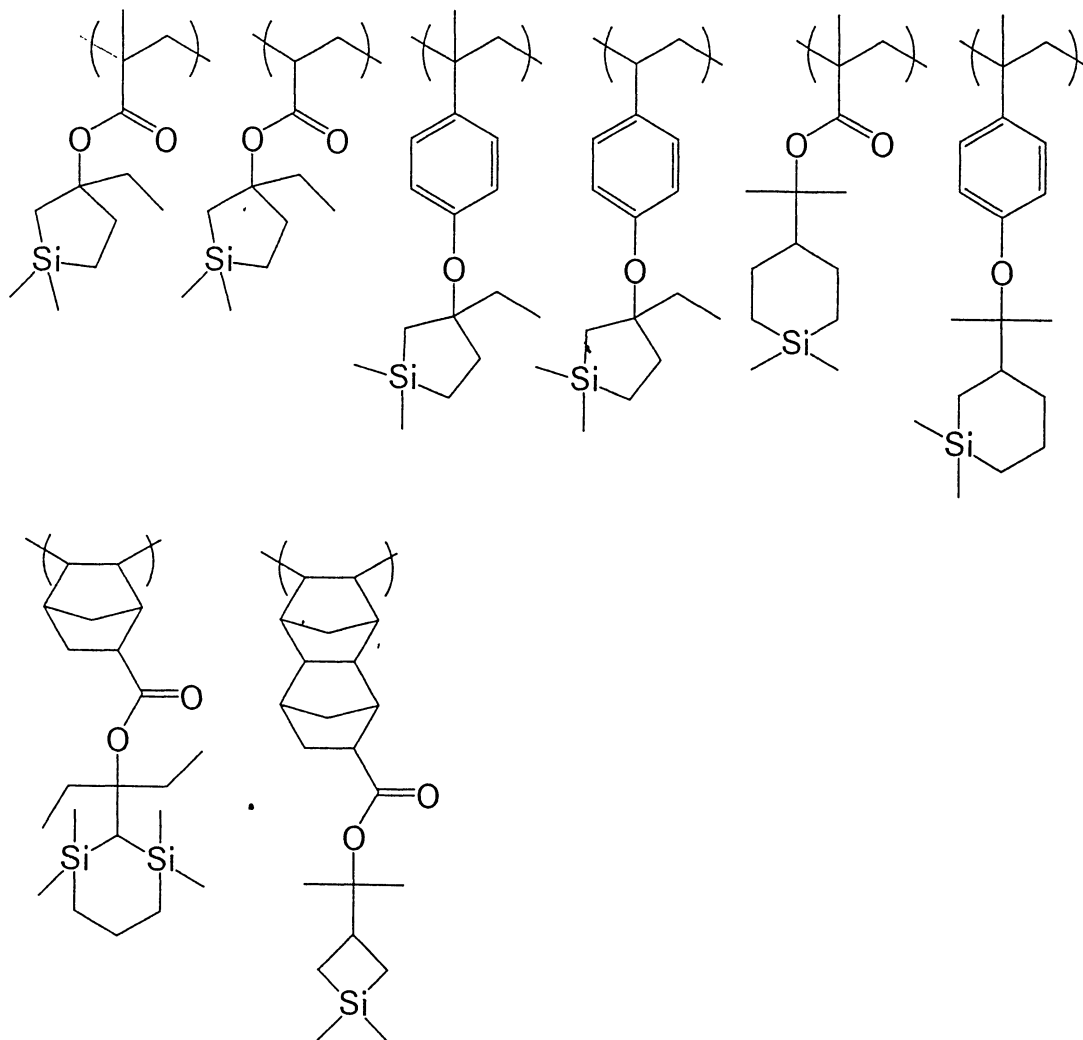
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 18)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 19 )

本發明的高分子化合物，加入上述單位 ( 3 ) 至 ( 8 )，欲使其密著性提高而含有的取代基單位，特別可含有經基苯乙烯、酸無水物、酯 ( 內酯 ) 碳酸酯、醇、醯胺、酮等含有親水性取代基之 1 種或 2 種以上的單位選自於如下述 [ I ]。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

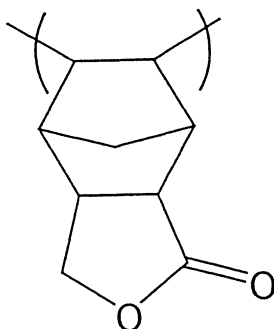
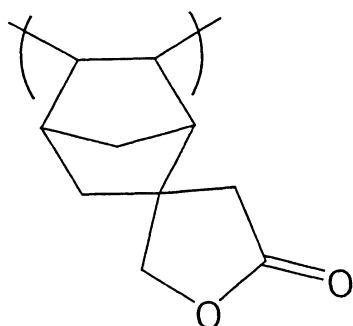
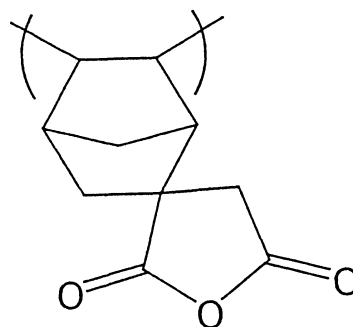
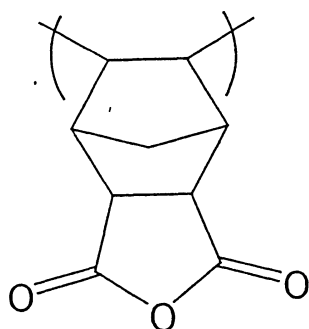
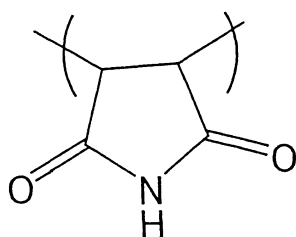
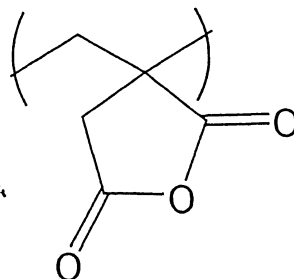
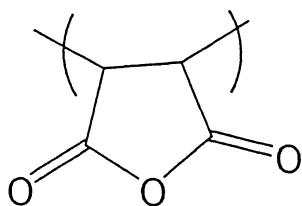
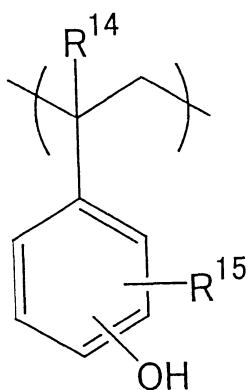
裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 20 )

群 [ I ]



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 22)

( 式中  $R^{14}$ 、 $R^{15}$  與上述相同。 )

其中，對於本發明的高分子化合物，可含有 5 至 100 莫爾%、較佳為 10 至 90 莫爾%、更佳為 20 至 80 莫爾% 的如上述式 ( 3 ) 至 ( 8 ) 之單位，殘留部分可作為上述群 [ I ] 的單位。

又，因更能夠增加矽元素的含有量，而可共聚合提高乾燥蝕刻耐性之單體。此為含有矽元素的單體，例如如下述所示者。

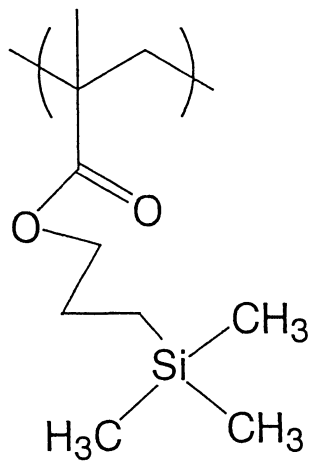
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

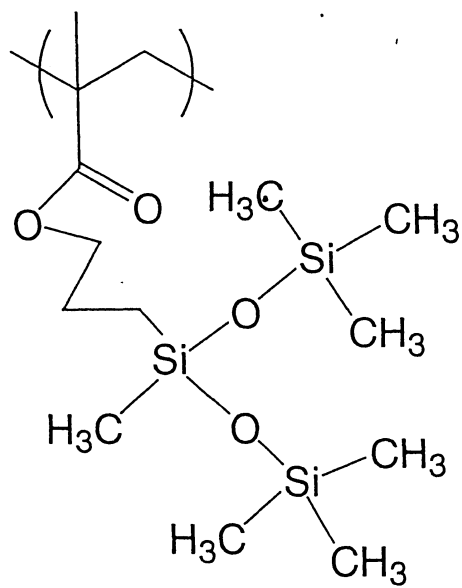
訂

線

## 五、發明說明 ( 23 )



Si-1



Si-2

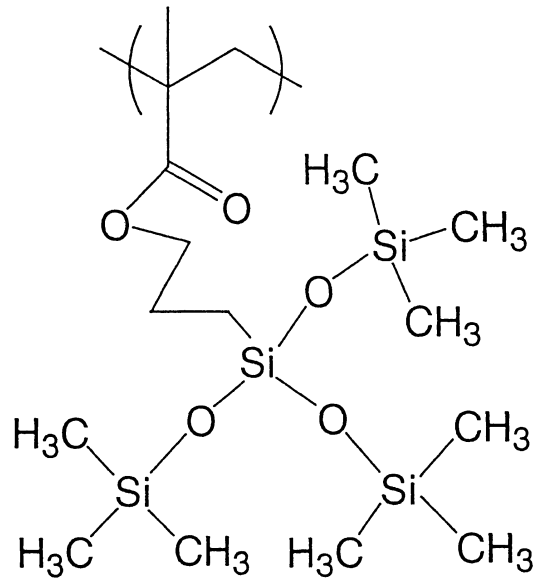
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

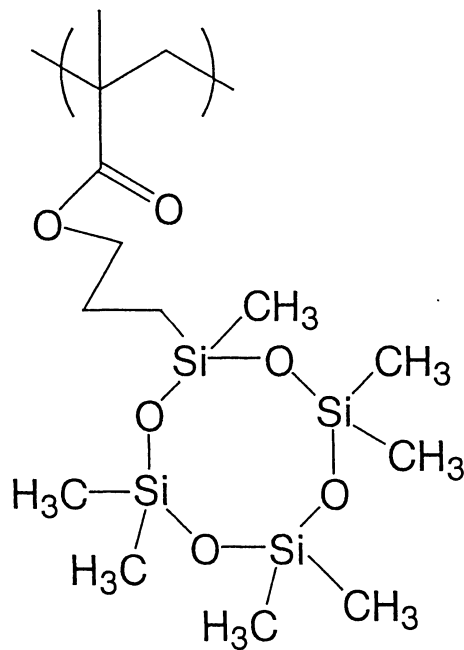
訂

線

## 五、發明說明 ( 24 )



Si-3



Si-4

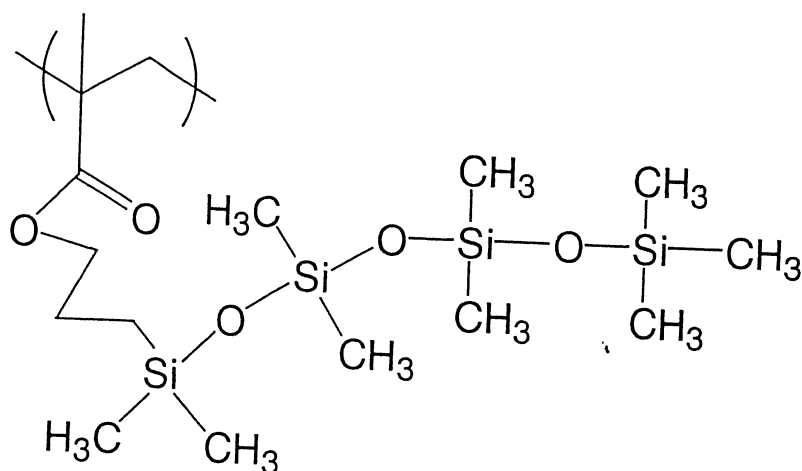
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 25 )



Si-5

本發明的高分子化合物的重量平均分子量以 1, 0 0 0 至 1, 0 0 0, 0 0 0 特別為 2, 0 0 0 至 1 0 0, 0 0 0 為佳。

製造本發明的高分子化合物時，使用如上述單位 ( 3 ) 至 ( 8 ) 的單體，且已如上述群 [ I ] 的單位單體使用量使用時，依照常用方法，這些單體類與溶媒混合，添加觸媒時，因應需求邊加熱或冷卻進行聚合反應。聚合反應可由起始劑 ( 或觸媒 ) 的種類、引發的方法 ( 光、熱、放射線、電漿等 )、聚合條件 ( 溫度、壓力、濃度、溶媒、添加物 ) 等而調整。對於本發明的高分子化合物之聚合，經由 A I B N 等自由基而引發聚合之自由基共聚合，使用烷基鋰等觸媒離子聚合 ( 陰離子聚合 ) 等一般方法。這些聚合方法可依照常方法進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

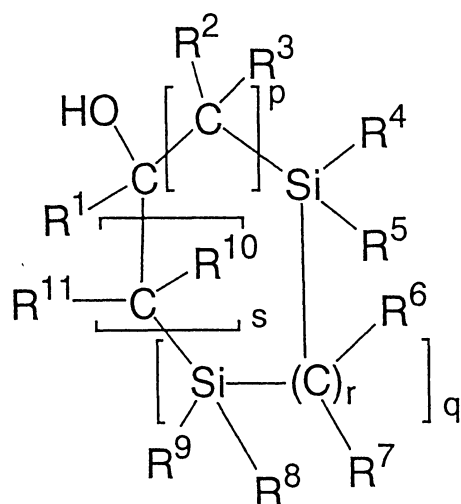
裝

訂

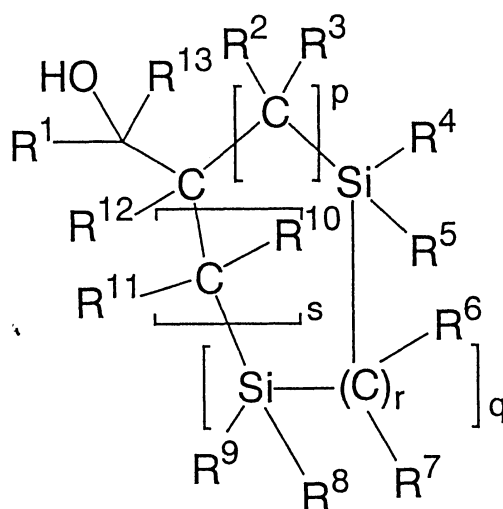
線

## 五、發明說明 ( 26 )

且，本發明的式 ( 1 ) 、 ( 2 ) 的含矽元素取代基為，使用式 ( 1 a ) 、 ( 1 b ) 所示醇化合物，以酯化反應等常用方法劑進行導入，可合成式 ( 3 ) 至 ( 8 ) 的單位之單體。



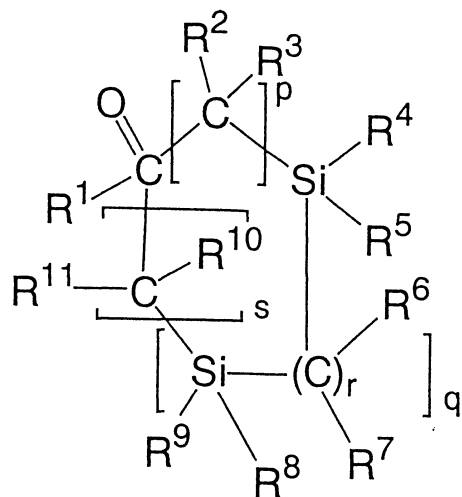
(1a)



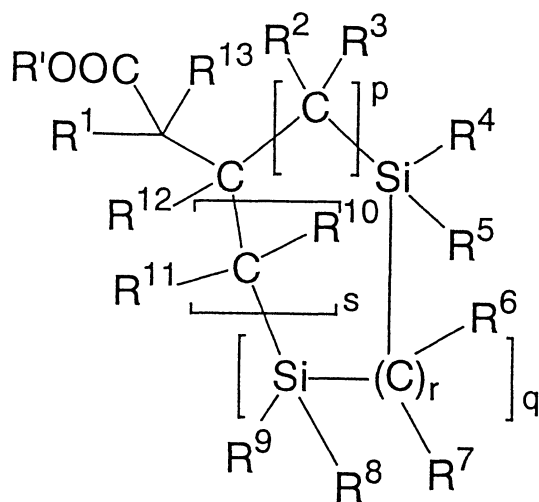
(1b)

又，此式 ( 1 a ) 、 ( 1 b ) 的醇化合物係由，式 ( 2 a ) 的酮化合物，與如格利雅試藥  $R Mg X$  (  $X$  為鹵素原子 ) 或有機鋰試藥  $R Li$  的有機金屬試藥反應，或式 ( 2 b ) 的化合物與如  $R Mg X$  、  $R Li$  有機金屬化合物反應而得者。

## 五、發明說明 ( 27 )



(2a)



(2b)

( R ' 爲 甲 基 、 乙 基 等 烷 基 。 )

本發明的高分子化合物作為增強化學性正片型光阻材料的基礎樹脂為適合的，此時本發明的化學增扶正片型光阻材料為含有

( A ) 作為基礎樹脂的上述高分子化合物、

( B ) 酸產生劑、

( C ) 有機溶劑

更佳為添加

( D ) 具有酸不安定基的溶解阻止劑、

( E ) 鹼性化合物。

於此，本發明所使用之 ( C ) 成分有機溶劑，僅為酸產生劑、基礎樹脂 ( 本發明的高分子化合物 ) 、溶解阻止劑等可溶解有機溶媒即可。此有機溶劑例如，環己酮

( 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 )

訂

線

## 五、發明說明 ( 28)

、甲基－2－正－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、乙酸乙酯、3－甲氧基丙酸甲酯、3－乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三－丁酯、丙酸第三－丁酯、丙酸乙二醇－單－第三－丁醚乙酸酯等酯類，其可單獨1種或2種以上混合使用，且不限定於上述化合物。本發明中，此有機溶劑例如，環己酮、甲基－2－正－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、乙酸乙酯、3－甲氧基丙酸甲酯、3－乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三－丁酯、丙酸第三－丁酯、丙酸乙二醇－單－第三－丁醚乙酸酯等酯類，其可單獨1種或2種以上混合使用，且不限定於上述化合物。本發明中，此些溶劑中對光阻成份中酸產生劑之溶解性最優良的除二乙二醇二甲基醚或1－乙氧基－2－丙醇以外，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。

有機溶劑之使用量，以對基礎樹脂100重量份為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 29 )

2 0 0 ~ 5 , 0 0 0 重量份，又以 4 0 0 ~ 3 , 0 0 0 重量份為更佳。

作為 ( B ) 成分的酸產生劑，可舉出下述一般式 ( 9 ) 的鎘鹽，式 ( 1 0 ) 的重氮甲烷衍生物、式 ( 1 1 ) 的乙二醇衍生物、 $\beta$ -酮瑪衍生物、二瑪衍生物、硝基苯甲基磺酸酯衍生物、瑪酸酯衍生物、亞胺基磺酸酯衍生物等。



(惟， $R^{30}$  表示為碳數為 1 至 12 的直鏈狀、分支狀或環狀烷基、碳數為 6 至 12 的芳基或碳數為 7 至 12 的芳烷基， $M^+$  表示碘鎘、鑒、 $K^-$  表示非親核性對向離子，b 表示 2 或 3。)

作為  $R^{30}$  的烷基，可舉出甲基、乙基、丙基、丁基、環己基、2-氧基環己基、原菠烷基、金剛烷基等。作為芳基可舉出苯基、p-甲氧基苯基、m-甲氧基苯基、o-甲氧基苯基、乙氧基苯基、p-第三-丁氧基苯基、m-第三-丁氧基苯基等的烷氧基苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-第三-丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等的烷基苯基。作為芳烷基可舉出苯甲基、苯乙基等。作為  $K^-$  的非親核性對向離子可舉出鹵化物離子、溴化物離子等鹵化物離子、三氟甲基酯、1, 1, 1-三氟乙烷磺酸酯、九氟丁烷磺酸酯等

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

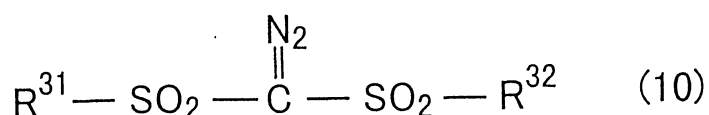
裝

訂

線

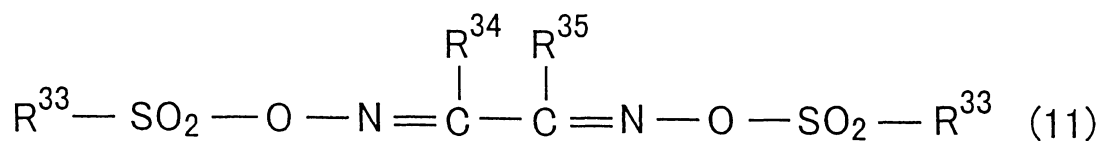
### 五、發明說明 ( 30 )

氟化烷基磺酸酯、甲磺醯酯、對甲苯磺酸酯、4-氟苯基磺酸酯、1, 2, 3, 4, 5-五氟苯基磺酸酯等芳基磺酸酯、苯基磺酸酯、丁烷磺酸酯等烷基磺酸酯等。



(惟， $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 表示碳數為1至12的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基或鹵化烷基、碳數為6至12的芳基、或鹵化芳基或碳數7至12的芳烷基。)

作為 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 的烷基可舉出甲基、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、1, 1, 1-三氟乙基、1, 1, 1-三氯乙基、九氟丁基等；芳基例如苯基、p-甲氧苯基、m-甲氧苯基、o-甲氧苯基、乙氧苯基、p-第三-丁氧苯基、m-第三-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-第三-丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等烷基苯基；鹵化芳基之氟苯基、氯苯基、1, 2, 3, 4, 5-五氟苯基等；芳烷基例如苄基、苯乙基等。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 31)

( 惟，式中， $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$  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。 $R^{34}$ 、 $R^{35}$  可相互鍵結形成環，形成環狀構造時， $R^{34}$ 、 $R^{35}$  各自為碳數 1 至 6 之直鏈狀、支鏈狀之伸烷基。 )。

$R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$  之烷基、鹵化烷基、芳基、鹵化芳基、芳烷基之例示與  $R^{31}$ 、 $R^{32}$  之說明內容相同；又， $R^{34}$ 、 $R^{35}$  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，例如三氟甲烷碳酸二苯基碘鎗、三氟甲烷磺酸 ( p - 第三 - 丁氧苯基 ) 苯基碘鎗、p - 甲苯磺酸二苯基碘鎗、p - 甲苯磺酸 ( p - 第三 - 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 - 第三 - 丁氧苯基 ) 二苯基鎗、三氟甲烷磺酸雙 ( p - 第三 - 丁氧苯基 ) 苯基鎗、三氟甲烷磺酸三 ( p - 第三 - 丁氧苯基 ) 鎗、p - 甲苯磺酸三苯基鎗、p - 甲苯磺酸 ( p - 第三 - 丁氧苯基 ) 二苯基鎗、p - 甲苯磺酸雙 ( p - 第三 - 丁氧苯基 ) 苯基鎗、p - 甲苯磺酸三 ( p - 第三 - 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 - 羰環己基 ) 鎗、p - 甲苯磺酸環己甲基 ( 2 - 氧環己基 ) 鎗、三氟甲烷磺酸二甲基苯基鎗、p - 甲苯磺酸二甲基苯基鎗、三氟甲烷磺酸二環己基苯基鎗、p - 甲苯磺酸二環己基苯基鎗、三氟甲烷磺三萘基鎗、三氟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 32)

甲烷磺酸環己甲基 ( 2 - 羰環己基 ) 鎂、三氟甲烷磺酸 ( 2 - 降冰片烷基 ) 甲基 ( 2 - 羰環己基 ) 鎂、乙烯雙 [ 甲基 ( 2 - 羰環戊基 ) 鎂三氟甲烷磺酸酯 ]、1, 2 - 萘基羰甲基四氫硫鹽三聚物等鎂鹽、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 ( 第三 - 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 ( 第三 - 戊基磺醯基 ) 二偶氮甲烷、1 - 環己基磺醯基 - 1 - ( 第三 - 丁基磺醯基 ) 二偶氮甲烷、1 - 環己基磺醯基 - 1 - ( 第三 - 戊基磺醯基 ) 二偶氮甲烷、1 - 第三 - 戊基磺醯基 - 1 - ( 第三 - 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 - ( p - 甲苯磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二苯基乙二肟、雙 - o - ( p - 甲苯磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二環己基乙二肟、雙 - o - ( p - 甲苯磺醯基 ) - 2, 3 - 戊二醇乙二肟、雙 - o - ( p - 甲苯磺醯基 ) - 2 - 甲基 - 3, 4 - 戊二酮乙二肟、雙 - o - ( n - 丁烷磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肟、雙 - o - ( n - 丁烷磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二乙基乙二肟、雙 - o - ( n - 丁烷磺醯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 33)

) -  $\alpha$  - 二環己基乙二醇、雙 - o - ( n - 丁烷磺醯基 )  
 - 2 , 3 - 戊二醇乙二醇、雙 - o - ( n - 丁烷磺醯基 )  
 - 2 - 甲基 3 , 4 - 戊二醇乙二醇、雙 - o - ( 甲烷磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二醇、雙 - o - ( 三氟甲烷磺醯基 )  
 -  $\alpha$  - 二甲基乙二醇、雙 - o - ( 1 , 1 , 1 - 三氟乙烷磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二醇、雙 - o - ( 第三 - 丁烷磺醯基 )  
 -  $\alpha$  - 二甲基乙二醇、雙 - o - ( 全氟辛烷磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二醇、雙 - o - ( 環己烷磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二醇、雙 - o - ( 苯磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二醇、雙 - o - ( p - 氟基苯磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二醇、雙 - o - ( p - 第三 - 丁基苯磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二醇、雙 - o - ( 二甲苯磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二醇、雙 - o - ( 苧烷磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二醇衍生物 ; 雙萘基磺醯甲烷、雙三氟甲基磺醯甲烷、雙甲基磺醯甲烷、雙乙基磺醯甲烷、雙丙基磺醯甲烷、雙異丙基磺醯甲烷、雙 - p - 甲苯磺醯甲烷、雙苯磺醯甲烷等雙磺醯衍生物 ; 2 - 環己基羰基 - 2 - ( p - 甲苯磺醯基 ) 丙烷、2 - 異丙基磺醯基 - 2 - ( p - 甲苯磺醯基 ) 丙烷等  $\beta$  - 氧磺衍生物 , 二苯基二磺、二環己基二磺等二磺衍生物、p - 甲苯磺酸 2 , 6 - 二脞苯酯、p - 甲苯磺酸 2 , 4 - 二脞苯酯等脞苯基磺酸酯衍生物 ; 1 , 2 , 3 , 三 ( 甲烷磺醯基氧 ) 苯、1 , 2 , 3 - 三 ( 三氟甲烷磺醯基氧 ) 苯、1 , 2 , 3 - 三 ( p - 甲苯磺醯基氧 ) 苯等磺酸酯衍生物。正 - 羥基琥珀亞胺甲烷磺酸酯、正 - 羥基琥珀亞胺三氟甲烷磺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 34)

酸酯、正－羥基琥珀亞胺乙烷磺酸酯、正－羥基琥珀亞胺  
 1－丙烷磺酸酯、正－羥基琥珀亞胺2－丙烷磺酸酯、正  
 一羥基琥珀亞胺1－戊烷磺酸酯、正－羥基琥珀亞胺1－  
 辛烷磺酸酯、正－羥基琥珀亞胺p－甲苯磺酸酯、正－羥  
 基琥珀亞胺p－甲氧苯基磺酸酯、正－羥基琥珀亞胺2－  
 氯乙烷磺酸酯、正－羥基琥珀亞胺苯基磺酸酯、正－羥基  
 琥珀亞胺－2，4，6－三甲基苯磺酸酯、正－羥基琥珀  
 亞胺1－萘磺酸酯、正－羥基琥珀亞胺2－萘磺酸酯、正  
 一羥基－2－苯基琥珀亞胺甲烷磺酸酯、正－羥基馬來亞  
 胺甲烷磺酸酯、正－羥基馬來亞胺乙烷磺酸酯、正－羥基  
 －2－苯基馬來亞胺甲烷磺酸酯、正－羥基谷氨亞胺甲烷  
 磺酸酯、正－羥基谷氨亞胺苯磺酸酯、正－羥基鄰苯二甲  
 醯亞胺甲烷磺酸酯、正－羥基鄰苯二甲醯亞胺苯磺酸酯、  
 正－羥基鄰苯二甲醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、正－羥基鄰苯  
 二甲醯亞胺p－甲苯磺酸酯、正－羥基萘亞胺甲烷磺酸酯  
 、正－羥基萘亞胺苯磺酸酯、正－羥基－5－降冰片烷基  
 －2，3－二羧亞胺甲烷磺酸酯、正－羥基－5－降冰片  
 烷基－2，3－二羧亞胺三氟甲烷磺酸酯、正－羥基－5  
 －降冰片烷基－2，3－二羧亞胺p－甲苯磺酸酯等正－  
 羥亞胺之磺酸酯衍生物等；三氟甲烷磺酸三苯基銻、三氟  
 甲烷磺酸（p－第三－丁氧苯基）二苯基銻、三氟甲烷磺  
 酸三（p－第三－丁氧苯基）銻、p－甲苯磺酸三苯基銻  
 、p－甲苯磺酸（p－第三－丁氧苯基）二苯基銻、p－  
 甲苯磺酸三（p－第三－丁氧苯基）銻、三氟甲烷磺酸三

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 35 )

萘基鎢、三氟甲烷磺酸環己基甲基(2-羰環己基)鎢、三氟甲烷磺酸(2-降冰片烷基)甲基(2-羰環己基)鎢、1,2'-萘羧甲基四氫硫苯基三聚物等鎢鹽；雙(苯磺醯基)二偶氮甲烷基、雙(p-甲苯磺醯基)二偶氮甲基、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(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(第三-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雙萘基磺酸甲烷等雙磺酸衍生物，又以正-羥基琥珀亞胺甲烷磺酸酯、正-羥基琥珀亞胺三氟甲烷磺酸酯、正-羥基琥珀亞胺1-丙烷磺酸酯、正-羥基琥珀亞胺2-丙烷磺酸酯、正-羥基琥珀亞胺1-戊烷磺酸酯、正-羥基琥珀亞胺p-甲苯磺酸酯、正-羥基萘亞胺甲烷磺酸酯、正-羥基萘亞胺苯磺酸酯等正-羥基亞胺化合物之酯衍生物為較佳。又，上記酸產生劑可單獨1種或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。

氧產生劑的調配量對100重量份的全基礎樹脂而言為0.2至1.5重量份，特別為0.5至8重量份為佳，不足0.2重量份的曝光時有氧產生量較為少，感度以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 36 )

解像力較為劣等現象，若超過 15 重量份時光組的透過率會下降，解像力會下降。

(E) 成分的鹼性化合物適用於，氧產生劑所產生的酸擴散至光阻膜中時可抑制擴散速度的化合物，因添加如此的鹼性化合物，光阻膜中的酸擴散速度會被抑制而解像力會提高，曝光後感度變化會被抑制，對基板或環境的依賴性較為少，可提升曝光剩餘度或圖型外形等（特開平 5 - 232706 號、同 5 - 249683 號、同 5 - 158239 號、同 5 - 249662 號、同 5 - 257282 號、同 5 - 289322 號、同 5 - 289340 號等公報等記載）。

作為如此的鹼性化合物雖可舉出第 1 級、第 2 級、第 3 級的脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基的含氮化合物、具有磺醯基的含氮化合物、具有羥基的含氮化合物、具有羥基苯基的含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、亞胺衍生物，其中特別以脂肪族胺最適用。

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、第三 - 丁基胺、戊基胺、第三 - 戊基胺、環戊基胺、己基胺、環己基胺、庚基胺、辛基胺、壬基胺、癸基胺、月桂基胺、十六烷基胺、亞甲基二胺、亞乙基二胺、四乙烯基戊胺等；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

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 37 )

一丁基胺、二異丁基胺、二-sec-丁基胺、二戊基胺、二環戊基胺、二己基胺、二環己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、二月桂基胺、二鯨蠟基胺、N，N-二甲基亞甲基二胺、N，N-二甲基亞甲基二胺、N，N-二甲基四亞乙基戊胺等；第3級脂肪族胺類例如，三甲基胺、三乙基胺、三-n-丙基胺、三異丙基胺、三-n-丁基胺、三異丁基胺、二-sec-丁基胺、三戊基胺、三環戊基胺、三己基胺、三環己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三壬基胺、三癸基胺、三月桂基胺、三鯨蠟基胺、N，N，N'，N'-四甲基亞甲基二胺、N，N，N'，N'-四甲基亞甲基二胺、N，N，N'，N'-四甲基四亞乙基戊胺等。

又，混合胺類例如，二甲基乙基胺、甲基乙基丙基胺、戊基胺、苄乙基胺、苄基二甲基胺等。芳香族胺類及雜環胺類之具體例如，苯胺衍生物（例如苯胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N，N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、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

## 五、發明說明 ( 38 )

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、N-甲基吡咯啉、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等)、咪唑啉衍生物、咪唑並吡啶衍生物、吡啶衍生物(例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-(1-丁基吡啶)吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3-甲基-2-苯基吡啶、4-t-丁基吡啶、二苯基吡啶、戊基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、二甲氧基吡啶、1-甲基-2-吡咯酮、4-吡咯烷吡咯、1-甲基-4-苯基吡啶、2-(1-乙基丙基)吡咯、氨基吡咯、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、吡啶衍生物、異吡啶衍生物、1H-吡啶衍生物、吡啶啉衍生物、喹啉衍生物(例如喹啉、3-喹啉羧腈等)、異喹啉衍生物、噌啉衍生物、喹唑啉衍生物、喹喔啉衍生物、酞嗪衍生物、嘧啶衍生物、喋啶衍生物、呋唑衍生物、菲繞啉衍生物、吡啶衍生物、吩嗪衍生物、1,10-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。

又，具有羧基之含氮化合物，例如氨安安息香酸、吡啶羧酸、氨基酸衍生物(例如尼古丁酸、丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、枸橼酸、甘氨酸、組氨酸、異賴氨酸、甘氨

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

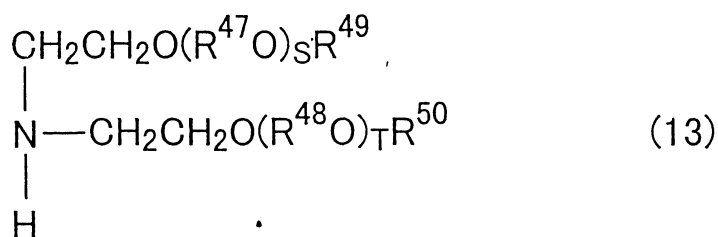
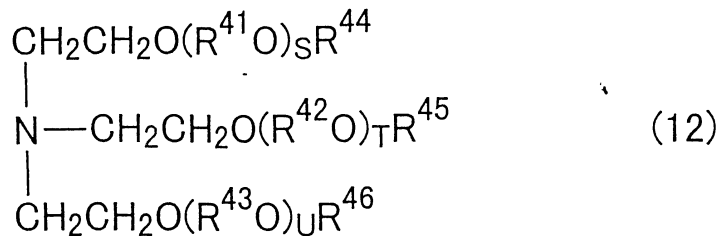
線

## 五、發明說明 ( 39 )

鹽白氨酸、白氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、蘇氨酸、賴氨酸、3-氨基吡啶-2-羧酸、甲氧基丙氨基)等例;具有磺酸基之含氮化合物例如3-吡啶磺酸、P-甲苯磺酸吡啶鎘等;具有羥基之含氮化合物,具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物等例如,2-羥基吡啶、氨基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吡啶甲醇氫化物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三丙醇胺、2,2'-亞氨基二乙醇、2-氨基乙醇、3-氨基-1-丙醇、4-氨基-1-丁醇、4-(2-羥乙基)嗎啉、2-(2-羥乙基)吡啶、1-(2-羥乙基)哌嗪、1-[2-(2-羥乙氧基)乙基]哌嗪、哌嗪乙醇、1-(2-羥乙基)吡咯烷、1-(2-羥乙基)-2-吡咯烷酮、3-吡咯烷酮基-1,2-丙二醇、3-吡咯烷酮基-1,2-丙二醇、8-羥久洛尼啶、3-吡啶醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡啶乙醇、1-氮雜環丙烷乙醇、N-(2-羥乙基)肽鹽亞胺、N-(2-羥乙基)異尼古丁鹽胺等等。鹽胺衍生物例如,甲鹽胺、N-甲基鹽胺、N,N-二甲基鹽胺、乙鹽胺、N-甲基乙鹽胺、N,N-二甲基乙鹽胺、丙鹽胺、戊鹽胺等。亞胺衍生物則例如酞鹽亞胺、琥珀鹽醇亞胺、馬來亞胺等。

又,可再添加下述一般式(12)以及(13)所示鹼性化合物。

## 五、發明說明 ( 40)



(式中， $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{47}$ 、 $\text{R}^{48}$ 各自獨立為直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳數1~20之伸烷基、 $\text{R}^{44}$ 、 $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{49}$ 、 $\text{R}^{50}$ 為氫原子、碳數1~20之烷基或氨基， $\text{R}^{44}$ 與 $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{45}$ 與 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{44}$ 與 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{44}$ 與 $\text{R}^{45}$ 與 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{49}$ 與 $\text{R}^{50}$ 可各自鍵結形成環。S、T、U各自為0~20之整數。但當S、T、U=0時， $\text{R}^{44}$ 、 $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{49}$ 、 $\text{R}^{50}$ 不含氫原子)。

其中， $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{47}$ 、 $\text{R}^{48}$ 之伸烷基可為碳數1~20，較佳為1~10，更佳為碳數1~8之伸烷基，具體而言，例如，伸甲基、伸乙基、n-伸丙基、異伸丙基、n-伸丁基、異伸丁基、n-伸戊基、異伸戊基、伸己基、伸壬基、伸癸基、環伸戊基、環伸己基等。

又， $\text{R}^{44}$ 、 $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{49}$ 、 $\text{R}^{50}$ 之烷基例如，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 41)

碳數 1 ~ 20，較佳為 1 ~ 8，更佳為碳數 1 ~ 6 之烷基，其可為直鏈狀、支鏈狀或環狀。具體而言例如，甲基、乙基、正 - 丙基、異丙基、正 - 丁基、異丁基、第三 - 丁基、正 - 戊基、異戊基、己基、壬基、癸基、月桂烷基、十三烷基、環戊基、環己基等。

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

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

上述 (12)、(13) 之化合物其具體例如，三 { 2 - ( 甲氧甲氧基 ) 乙基 } 胺、三 { 2 - ( 甲氧乙氧基 ) 乙基 } 胺、三 { 2 - { ( 2 - ( 甲氧乙氧基 ) 甲氧基 ) 乙基 } 胺、三 { 2 - ( 2 - 甲氧乙氧基 ) 乙基 } 胺、三 { 2 - ( 1 - 甲氧乙氧基 ) 乙基 } 胺、三 { 2 - ( 1 - 乙氧乙氧基 ) 乙基 } 胺、三 { 2 - ( 1 - 乙氧丙氧基 ) 乙基 } 胺、三 { 2 - { ( 2 - 羥乙氧基 ) 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 - 12 - 冠 - 4，1 - 氮雜 - 15 - 冠 - 5，1 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 42 )

氮雜 - 1 8 - 冠 - 6 等等。特別是三級胺、苯胺衍生物、吡咯烷衍生物、吡啶衍生物、喹啉衍生物、氨基酸衍生物、具有羥基之含氮化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、鹽胺衍生物、亞胺衍生物、三 { 2 - ( 甲氧甲氧基 ) 乙基 } 胺、三 { ( 2 - ( 2 - 甲氧乙氧基 ) 乙基 ) 胺、三 { 2 - { ( 2 - 甲氧乙氧基 ) 甲基 } 乙基 } 胺、1 - 氮雜 - 1 5 - 冠 - 5 等為佳。

且，上述鹼性化合物可單獨一種或組合 2 種以上使用，其添加量為對 1 0 0 重量份全基礎樹脂而言，為 0 . 0 1 至 2 重量份，特別為 0 . 0 1 至 1 重量份為佳。若添加量少於 0 . 0 1 重量份時其無添加效果，若超過 2 重量份時則感度會過度下降。

其次作為 ( D ) 成分的溶解阻止劑，可舉出經由酸作用而對鹼性顯像液的溶解性產生變化之分子量為 3 , 0 0 0 以下的化合物，特別以 2 , 5 0 0 以下的低分子量酚或羧酸衍生物的一部份或全部由酸取代不安定取代基的化合物。

作為分子量為 2 , 5 0 0 以下的酚或羧酸衍生物，可舉出雙酚 A、雙酚 H、雙酚 S、4 , 4 - 雙 ( 4 ' - 羥基苯基 ) 戊酸、三 ( 4 - 羥基苯基 ) 甲烷、1 , 1 , 1 - 三 ( 4 ' - 羥基苯基 ) 乙烷、1 , 1 , 2 - 三 ( 4 ' - 羥基苯基 ) 乙烷、苯基酞、百里香酚酞等，作為酸不安定取代基可舉出如上述相同者。

作為適當的溶解阻止劑的例子，可舉出雙 ( 4 - ( 2 ' -

## 五、發明說明 ( 43)

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-第三-丁氧基苯基) 甲烷、雙(4-第三-丁氧基羰基氧基苯基) 甲烷、雙(4-第三-丁氧基羰基甲基氧基苯基) 甲烷、雙(4-(1'-乙氧基乙氧基) 苯基) 甲烷、雙(4-(1'-乙氧基丙基氧基) 苯基) 甲烷、2, 2-雙(4'-(2''四氫吡喃氧基)) 丙烷、2, 2-雙(4'-(2''四氫呋喃氧基)) 丙烷、2, 2-雙(4'-第三-丁基苯基) 丙烷、2, 2-雙(4'-第三-丁氧基羰基氧基苯基) 丙烷、2, 2-雙(4'-第三-丁氧基羰基甲基氧基苯基) 丙烷、2, 2-雙(4'-(1''-乙氧基乙氧基) 苯基) 丙烷、2, 2-雙(4'-(1''-乙氧基丙基氧基) 苯基) 丙烷、4, 4-雙(4'-(2''四氫吡喃氧基) 苯基) 戊酸第三-丁基、4, 4-雙(4'-(2''四氫呋喃氧基) 苯基) 戊酸第三-丁基、4, 4-雙(4'-第三-丁基苯基) 戊酸第三-丁基、4, 4-雙(4'-第三-丁氧基羰基氧基苯基) 戊酸第三-丁基、4, 4-雙(4'-第三-丁氧基羰基甲基氧基苯基) 戊酸第三-丁基、4, 4-雙(4'-(1''-乙氧基乙氧基) 苯基) 戊酸第三-丁基、4, 4-雙(4'-(1''-乙氧基丙基氧基) 苯基) 戊酸第三-丁基、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-第三-丁氧基苯基) 甲烷、三(4-第三-丁氧基羰基氧基苯基) 甲烷、三(4-第三-丁氧基羰基氧基甲基苯基) 甲烷、三(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明（ 44）

4 - ( 1' - 乙氧基乙氧基 ) 苯基 ) 甲烷、三 ( 4 - ( 1' - 乙氧基丙基氧基 ) 苯基 ) 甲烷、1, 1, 2 - 三 ( 4' - ( 2''四氫吡喃氧基 ) 苯基 ) 甲烷、1, 1, 2 - 三 ( 4' - ( 2''四氫呋喃氧基 ) 苯基 ) 甲烷、1, 1, 2 - 三 ( 4' - 第三 - 丁氧基苯基 ) 乙烷、1, 1, 2 - 三 ( 4' - 第三 - 丁氧基羰基氧基苯基 ) 乙烷、1, 1, 2 - 三 ( 4' - 第三 - 丁氧基羰基甲基氧基苯基 ) 乙烷、1, 1, 2 - 三 ( 4' - ( 1' - 乙氧基乙氧基 ) 苯基 ) 乙烷、1, 1, 2 - 三 ( 4' - ( 1' - 乙氧基丙基氧基 ) 苯基 ) 乙烷等。

作為本發明的光阻材料中之溶解阻止劑〔 ( D ) 成份〕的添加量，對於 100 重量份的光阻材料中的固體部分而言為 20 重量份以下，較佳為 15 重量份以下。若高於 20 重量份則因單體成份會增加使得光阻材料的耐熱性會下降。

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

其中，界面活性劑以非離子性者為佳，例如全氟烷基聚氧乙炔醇、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

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 45 )

」、「DS-403」、「DS-451」(皆為大金工業公司製)、美格氟「F-8151」、「F-171」、「F172」、「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形成圖型之方法，可採用公知之石版印刷技術等，例如於晶圓等基板上形成厚度 $0.1 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 程度之漆用酚醛等有機膜，此膜上以旋轉塗佈等方法塗佈至 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ ，將此於熱板上以 $60 \sim 200^\circ\text{C}$ 、10秒 $\sim$ 10分鐘、較佳為 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 、30秒 $\sim$ 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 $300 \text{ nm}$ 以下的遠紫外線、激發雷射、X線等高能線或電子射線在曝光量為 $1 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ 左右，較佳為 $10 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ 下照射後，在熱壓板上以 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、10秒 $\sim$ 5分鐘、較佳為 $80 \sim 130^\circ\text{C}$ 、30秒 $\sim$ 3分鐘之後照射烘烤(PEB)。其後使用 $0.1 \sim 5\%$ ，較佳為 $2 \sim 3\%$ 四甲基銨氫氧化物(TMAH)等鹼性水溶液之顯影液，以10秒 $\sim$ 3分鐘、較佳為30秒 $\sim$ 2分鐘間，以浸漬(dip)法，微粒(puddle)法，噴撒法(spray)法等常用顯影方法於基板上形成目的之圖型。又，本發明材料最適合以特別是以高能

## 五、發明說明 ( 46 )

量線中 254 ~ 120 nm 之遠紫外線或激發雷射、特別為 193 nm 的 ArF、157 nm 的 F<sub>2</sub>、146 nm 的 Kr<sub>2</sub>、134 nm 的 KrAr、126 nm 的 Ar<sub>2</sub> 等的激發雷射、X 線及電子射線等描繪微細之圖型。又，超出上記範圍之上限或下限以外時，可能無法得到目的之圖形。

其次，露出的上述有機膜部分以可產生氧電漿的乾燥浸漬裝置依常法加工。

### 【發明的效果】

本發明的光阻材料對高能源光線具有感應，具有優良的對 300 nm 以下波長的感度、解像力、氧電漿浸漬耐性。因此，本發明的高分子化合物以及光阻材料係由這些特性、特別為優良的 2 層光阻用材料所得者，既微細且對基板容易形成垂直的圖形，因此適用於作為超 LSI 製造用的微細圖形形成材料上。

### 【實施例】

以下所示的合成例以及實施例對本發明作具體的說明，但本發明不為下述例而限定。

〔單體合成例 1〕 甲基丙烯酸 1,4,4-三甲基-4-矽環己基

1.0 M 氯化甲基鎂的四氫呋喃溶液中，冰浴下滴入 14.2 g 的 4,4-二甲基-4-矽環己酮（於特開平

### 五、發明說明 ( 47 )

7 - 3 0 9 8 7 8 號公報中有記載此合成方法)。經 2 小時攪拌後，加入氯化氨水溶液而進行加水分解。一般的萃取・洗淨・濃縮的後處理操作後，經昇華而純化得到 1 4 . 2 g 的 1 , 4 , 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己醇 (回收率 9 0 % )。

I R  $\nu$  max : 3 3 4 6 , 2 9 2 0 , 1 2 4 8 ,  
1 1 0 0 , 8 9 2  $\text{cm}^{-1}$ 。

$^1\text{H-NMR}$  ( 2 7 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> )  $\delta$  :  
0 . 0 0 ( 3 H , s ) , 0 . 0 2 ( 3 H , s ) ,  
0 . 4 7 ~ 0 . 5 8 ( 2 H , m ) , 0 . 6 7 ~ 0 . 7 9  
( 2 H , m ) , 1 . 1 7 ( 3 H , s ) , 1 . 3 0 ( 1 H  
, s ) , 1 . 6 1 ~ 1 . 8 2 ( 4 H , m ) p p m 。

此與 1 5 g 的三乙基胺溶解於 1 0 0 m l 的二氯甲烷溶液，於冰浴下加入 1 0 . 5 g 的氯化甲基丙烯酸後，於室溫下攪拌 1 2 小時經酯化。得到 1 5 . 3 g 的甲基丙烯酸 1 , 4 , 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基 (回收率 7 5 % )。

沸點 : 6 5  $^{\circ}\text{C}$  / 0 . 8 托

I R  $\nu$  max : 2 9 2 6 , 1 7 1 4 , 1 2 9 4 ,  
1 2 4 8 , 1 1 6 2 , 8 4 0  $\text{cm}^{-1}$ 。

$^1\text{H-NMR}$  ( 2 7 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> )  $\delta$  :  
0 . 0 0 ( 3 H , s ) , 0 . 0 3 ( 3 H , s ) ,  
0 . 5 0 ~ 0 . 7 4 ( 4 H , m ) , 1 . 4 8 ( 3 H , s  
) , 1 . 5 1 ~ 1 . 6 4 ( 2 H , m ) , 1 . 9 2 ( 3 H

## 五、發明說明 ( 48)

， s ) ， 2 . 4 2 ~ 2 . 5 2 ( 2 H ， m ) ， 5 . 4 8 ( 1 H ， t ) ， 6 . 0 4 ( 1 H ， s ) p p m 。

以同樣的反應後依照一般方法得到以下的聚合性單體化合物。

〔單體合成例 2〕丙烯酸 1，4，4-三甲基-4-矽環己基

〔單體合成例 3〕2-原冰片烯-5-羧酸 1，4，4-三甲基-4-矽環己基

〔單體合成例 4〕p-(1，4，4-三甲基-4-矽環己基氧基)苯乙烯

〔單體合成例 5〕p-乙烯基苯氧基乙酸 1，4，4-三甲基-4-矽環己基

〔單體合成例 6〕甲基丙烯酸 1-乙基-4，4-二甲基-4-矽環己基

〔單體合成例 7〕2-原冰片烯-5-羧酸 1-乙基-4，4-二甲基-4-矽環己基

〔單體合成例 8〕甲基丙烯酸 1-異丙基-4，4-二甲基-4-矽環己基

〔單體合成例 9〕2-冰原片烯-5-羧酸 1-異丙基-4，4-二甲基-4-矽環己基

〔單體合成例 10〕四環十二烯羧酸 1-異丙基-4，4-二甲基-4-矽環己基

〔單體合成例 11〕甲基丙烯酸 1-乙基-3，3-二甲基-3-矽環己基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 49)

[ 單體合成例 1 2 ] 丙烯酸 1 - 乙基 - 3 , 3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基

[ 單體合成例 1 3 ] p - ( 1 - 乙基 - 3 , 3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基氧基 ) 苯乙烯

[ 單體合成例 1 4 ] p - 乙烯基苯氧基乙酸 1 , 3 , 3 - 三甲基 - 3 - 矽環己基氧基

[ 單體合成例 1 5 ] 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1 - 乙基 - 3 , 3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基

[ 單體合成例 1 6 ] 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1 , 3 , 3 - 三乙基 - 3 - 矽環己基

[ 單體合成例 1 7 ] 甲基丙烯酸 1 - 乙基 - 3 , 3 , 5 , 5 - 四甲基 - 3 , 5 - 二矽環己基

[ 單體合成例 1 8 ] 丙烯酸 1 - 乙基 - 3 , 3 , 5 , 5 - 四甲基 - 3 , 5 - 二矽環己基

[ 單體合成例 1 9 ] 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1 - 乙基 - 3 , 3 , 5 , 5 - 四甲基 - 3 , 5 - 二矽環己基

[ 單體合成例 2 0 ] 甲基丙烯酸 1 - 乙基 - 3 , 3 , 4 , 5 , 5 - 五甲基 - 3 , 5 - 二矽環己基

[ 單體合成例 2 1 ] 丙烯酸 1 - 乙基 - 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 - 六甲基 - 3 , 5 - 二矽環己基

[ 單體合成例 2 2 ] 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1 - 乙基 - 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 - 六甲基 - 3 , 5 - 二矽環己基

[ 單體合成例 2 3 ] 甲基丙烯酸 1 - 乙基 - 3 , 3 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 50)

二甲基 - 3 - 矽環戊基

[ 單體合成例 2 4 ] 丙烯酸 1 - 乙基 - 3 , 3 - 二甲基 - 3 - 矽環戊基

[ 單體合成例 2 5 ] p - ( 1 - 乙基 - 3 , 3 - 二甲基 - 3 - 矽環戊基氧基 ) 苯乙烯

[ 單體合成例 2 6 ] p - ( 1 - 乙基 - 3 , 3 - 二甲基 - 3 - 矽環戊基氧基 ) -  $\alpha$  - 甲基苯乙烯

[ 單體合成例 2 7 ] 甲基丙烯酸 4 , 4 - 二甲基 - 4 - 矽環己基二甲基烴甲基

[ 單體合成例 2 8 ] p - ( 3 , 3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基二甲基烴甲基氧基 ) 苯乙烯

[ 單體合成例 2 9 ] 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基 - 2 , 6 - 二矽環己基二乙基烴甲基

[ 單體合成例 3 0 ] 四環十二烯羧酸 3 , 3 - 二甲基 - 3 - 矽環丁基二甲基羧基

[ 聚合物合成例 1 ] 甲基丙烯酸 1 , 4 , 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基與甲基丙烯酸 5 - 氧代 - 4 - 氧雜三環 [ 4 . 2 . 1 . 0 <sup>3,7</sup> ] 壬烷 - 2 - 基共聚物 ( 7 : 3 ) 的合成

2 L 的錐形瓶中於 5 6 0 m l 的甲苯中溶解 7 0 g 的甲基丙烯酸 1 , 4 , 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基，與 3 5 g 的甲基丙烯酸 5 - 氧代 - 氧雜三環 [ 4 . 2 . 1 . 0 <sup>3,7</sup> ] 壬烷 - 2 - 基中，充分除去氧素後，添加 5 . 5 g 的起始劑 A I B N，昇溫至 6 0 °C 進行 2 4 小時的聚合反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 51)

為純化所得之聚合物，將反應混合物注入己烷／乙醚（3：2）中，所得之聚合體經沈澱・分離，得到97g的白色聚合體甲基丙烯酸1，4，4-三甲基-4-矽環己基-甲基丙烯酸5-氧代-4-氧雜三環〔4.2.1.0<sup>3,7</sup>〕壬烷-2-基（7：3）。

確認如此所得之白色聚合體甲基丙烯酸1，4，4-三甲基-4-矽環己基-甲基丙烯酸5-氧代-4-氧雜三環〔4.2.1.0<sup>3,7</sup>〕壬烷-2-基（7：3）以光散色法測出重量平均分子量為9,800g/mol，以GPC溶出曲線測出分散度（=Mw/Mn）為1.60之聚合物。且以<sup>1</sup>H-NMR測出聚合物中幾乎以7：3含於其中。

〔聚合物合成例2〕丙烯酸1，4，4-三甲基-4-矽環己基與丙烯酸5-氧代-4-氧雜三環〔4.2.1.0<sup>3,7</sup>〕壬烷-2-基共聚物（7：3）的合成

取代聚合物合成例1的甲基丙烯酸1，4，4-三甲基-4-矽環己基使用丙烯酸1，4，4-三甲基-4-矽環己基使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為12,000g/mol，以GPC溶出曲線測出分散度（=Mw/Mn）為1.60之聚合物。且以<sup>1</sup>H-NMR測出聚合物中幾乎以7：3含於其中。

〔聚合物合成例3〕2-原冰片烯-5-羧酸1，4，4-三甲基-4-矽環己基與無水馬來酸共聚物（5：

## 五、發明說明 ( 52)

### 5 ) 的合成

2 L 的錐形瓶中於 560 ml 的甲苯中溶解 70 g 的 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基, 與 30 g 的馬來酸, 充分除去氧素後, 添加 5.5 g 的起始劑 AIBN, 昇溫至 60 °C 進行 24 小時的聚合反應。以下相同方法得到 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基 - 聚無水馬來酸共聚物 (5 : 5)。以光散色法測出重量平均分子量為 7,000 g / mol, 以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( $= M_w / M_n$ ) 為 1.50 之聚合物。且以  $^1H - NMR$  測出聚合物中幾乎以 5 : 5 含於其中。

[ 聚合物合成例 4 ] p - ( 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基氧基 ) 苯乙烯與羥基苯乙烯的共聚物 ( 3 : 7 ) 的合成

2 L 的錐形瓶中於 560 ml 的甲苯中溶解 30 g 的 p - ( 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基氧基 ) 苯乙烯, 與 45 g 的乙酸基, 充分除去氧素後, 添加 5.5 g 的起始劑 AIBN, 昇溫至 60 °C 進行 24 小時的聚合反應。以下相同方法得到 p - ( 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基氧基 ) 苯乙烯 - 聚羥基苯乙烯的共聚物 ( 3 : 7 )。此聚合物移入 3 L 的錐形瓶中, 溶解於 500 g 的甲醇、100 g 的丙酮後, 添加 97 g 的三乙基胺, 50 g 的純水, 昇溫至 60 °C 進行 20 小時的加水分解反應。

反應液濃縮後, 注入溶解於 20 L 純水中的 150 g

## 五、發明說明 ( 53 )

醋酸使聚合物沈澱。所得之聚合物溶解於丙酮中，注入 20 L 的純水再沈澱聚合物此操作重複 2 次後，分離聚合物，使其乾燥。以光散色法測出重量平均分子量為 13,000 g/mol，以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( $= M_w / M_n$ ) 為 1.70 之聚合物。且以  $^1H-NMR$  測出聚合物中幾乎以 3 : 7 含於其中。

[ 聚合物合成例 5 ] p-乙烯基苯氧基乙酸 1,4,4-三甲基-4-矽環己基羥基苯乙烯的共聚物 (3 : 7) 之合成

聚合物合成例 4 的 p- (1,4,4-三甲基-4-矽環己基氧基) 苯乙烯以 p-乙烯基苯氧基乙酸 1,4,4-三甲基-4-矽環己基羥基苯乙烯取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 13,000 g/mol，以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( $= M_w / M_n$ ) 為 1.70 之聚合物。且以  $^1H-NMR$  測出聚合物中幾乎以 3 : 7 含於其中。

[ 聚合物合成例 6 ] 甲基丙烯酸 1-乙基-4,4-二甲基-4-矽環己基與甲基丙烯酸 5-氧代-氧雜三環 [4.2.1.0<sup>3,7</sup>] 壬烷-2-基共聚物 (7 : 3) 的合成

聚合物合成例 1 的甲基丙烯酸 1,4,4-三甲基-4-矽環己基以甲基丙烯酸 1-乙基-4,4-二甲基-4-矽環己基取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 12,000 g/mol，以 GPC

## 五、發明說明 ( 54)

溶出曲線測出分散度 ( $= M_w / M_n$ ) 為 1.50 之聚合物。且以  $^1H-NMR$  測出聚合物中幾乎以 7 : 3 含於其中。

〔聚合路合成例 7〕2-原冰片烯-5-羧酸 1-乙基-4,4-二甲基-4-矽環己基與無水馬來酸共聚物 (5 : 5) 之合成

聚合物合成例 3 的 2-原冰片烯-5-羧酸 1,4,4-三甲基-4-矽環己基以 2-原冰片烯-5-羧酸 1-乙基-4,4-二甲基-4-矽環己基以相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 8,000 g/mol, 以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( $= M_w / M_n$ ) 為 1.60 之聚合物。且以  $^1H-NMR$  測出聚合物中幾乎以 7 : 3 含於其中。

〔聚合物合成例 8〕甲基丙烯酸 1-異丙基-4,4-二甲基-4-矽環己基與甲基丙烯酸 5-氧代-氧雜三環 [4.2.1.0<sup>3,7</sup>] 壬烷-2-基共聚物 (7 : 3) 的合成

聚合物合成例 1 的甲基丙烯酸 1,4,4-三甲基-4-矽環己基以甲基丙烯酸 1-異丙基-4,4-二甲基-4-矽環己基取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 14,000 g/mol, 以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( $= M_w / M_n$ ) 為 1.65 之聚合物。且以  $^1H-NMR$  測出聚合物中幾乎以 7 : 3 含於其中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 55)

〔聚合路合成例 9〕2-原冰片烯-5-羧酸 1-異丙基-4,4-二甲基-4-矽環己基與無水馬來酸共聚物 (5:5) 之合成

聚合物合成例 3 的 2-原冰片烯-5-羧酸 1,4,4-三甲基-4-矽環己基以 2-原冰片烯-5-羧酸 1-異丙基-4,4-二甲基-4-矽環己基以相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 7,000 g/mol, 以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( $= M_w / M_n$ ) 為 1.70 之聚合物。且以  $^1H-NMR$  測出聚合物中幾乎以 5:5 含於其中。

〔聚合路合成例 10〕四環十二碳烯羧酸 1-異丙基-4,4-二甲基-4-矽環己基與無水馬來酸共聚物 (5:5) 之合成

聚合物合成例 3 的 2-原冰片烯-5-羧酸 1,4,4-三甲基-4-矽環己基以四環十二碳烯羧酸 1-異丙基-4,4-二甲基-4-矽環己基以相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 4,000 g/mol, 以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( $= M_w / M_n$ ) 為 1.90 之聚合物。且以  $^1H-NMR$  測出聚合物中幾乎以 5:5 含於其中。

〔聚合物合成例 11〕甲基丙烯酸 1-乙基-3,3-二甲基-3-矽環己基與甲基丙烯酸 5-氧代-4-氧雜三環 [4.2.1.0<sup>3,7</sup>] 壬烷-2-基共聚物 (7:3) 的合成

## 五、發明說明 ( 56)

聚合物合成例 1 的甲基丙烯酸 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基以甲基丙烯酸 1 - 乙基 - 3, 3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 11, 200 g / mol, 以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( =  $M_w / M_n$  ) 為 1.65 之聚合物。且以  $^1H - NMR$  測出聚合物中幾乎以 7 : 3 含於其中。

[ 聚合物合成例 12 ] 丙烯酸 1 - 乙基 - 3, 3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基與甲基丙烯酸 5 - 氧代 - 4 - 氧雜三環 [ 4.2.1.0<sup>3,7</sup> ] 壬烷 - 2 - 基共聚物 ( 7 : 3 ) 的合成

聚合物合成例 1 的甲基丙烯酸 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基以丙烯酸 1 - 乙基 - 3, 3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 13, 000 g / mol, 以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( =  $M_w / M_n$  ) 為 1.75 之聚合物。且以  $^1H - NMR$  測出聚合物中幾乎以 7 : 3 含於其中。

[ 聚合物合成例 13 ] p - ( 1 - 乙基 - 3, 3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基氧基 ) 苯乙烯與羥基苯乙烯的共聚物 ( 3 : 7 ) 之合成

聚合物合成例 4 的 p - ( 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基氧基 ) 苯乙烯以 p - ( 1 - 乙基 - 3, 3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基氧基 ) 苯乙烯取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 11, 500 g /

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 57 )

m o l , 以 G P C 溶出曲線測出分散度 ( =  $M_w / M_n$  ) 爲 1 . 6 5 之聚合物。且以  $^1H - NMR$  測出聚合物中幾乎以 3 : 7 含於其中。

[ 聚合物合成例 1 4 ] p - 乙烯基苯氧基乙酸 1 , 3 , 3 - 三甲基 - 3 - 矽環己基與羥基苯乙烯的共聚物 ( 3 : 7 ) 之合成

聚合物合成例 4 的 p - ( 1 , 4 , 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基氧基 ) 苯乙烯以 p - 乙烯基苯氧基乙酸 1 , 3 , 3 - 三甲基 - 3 - 矽環己基取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量爲 13 , 200 g / m o l , 以 G P C 溶出曲線測出分散度 ( =  $M_w / M_n$  ) 爲 1 . 6 8 之聚合物。且以  $^1H - NMR$  測出聚合物中幾乎以 3 : 7 含於其中。

[ 聚合路合成例 1 5 ] 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1 - 乙基 - 3 , 3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基與無水馬來酸共聚物 ( 5 : 5 ) 之合成

聚合物合成例 3 的 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1 , 4 , 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基以 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1 - 乙基 - 3 , 3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基以相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量爲 7 , 000 g / m o l , 以 G P C 溶出曲線測出分散度 ( =  $M_w / M_n$  ) 爲 1 . 7 0 之聚合物。且以  $^1H - NMR$  測出聚合物中幾乎以 5 : 5 含於其中。

[ 聚合路合成例 1 6 ] 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1 ,

## 五、發明說明 ( 58)

3, 3 - 三甲基 - 3 - 矽環己基與無水馬來酸共聚物 ( 5 : 5 ) 之合成

聚合物合成例 3 的 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基以 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1, 3, 3 - 三甲基 - 3 - 矽環己基以相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 8, 000 g / m o l, 以 G P C 溶出曲線測出分散度 ( = M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> ) 為 1.80 之聚合物。且以 <sup>1</sup>H - N M R 測出聚合物中幾乎以 5 : 5 含於其中。

[ 聚合物合成例 17 ] 甲基丙烯酸 1 - 乙基 - 3, 3, 5, 5 - 四甲基 - 3, 5 - 二矽環己基與甲基丙烯酸 5 - 氧代 - 4 - 氧雜三環 [ 4.2.1.0<sup>3,7</sup> ] 壬烷 - 2 - 基共聚物 ( 7 : 3 ) 的合成

聚合物合成例 1 的甲基丙烯酸 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基以甲基丙烯酸 1 - 乙基 - 3, 3, 5, 5 - 四甲基 - 3, 5 - 二矽環己基取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 13, 000 g / m o l, 以 G P C 溶出曲線測出分散度 ( = M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> ) 為 1.77 之聚合物。且以 <sup>1</sup>H - N M R 測出聚合物中幾乎以 7 : 3 含於其中。

[ 聚合物合成例 18 ] 丙烯酸 1 - 乙基 - 3, 3, 5, 5 - 四甲基 - 3, 5 - 二矽環己基與甲基丙烯酸 5 - 氧代 - 4 - 氧雜三環 [ 4.2.1.0<sup>3,7</sup> ] 壬烷 - 2 - 基共聚物 ( 7 : 3 ) 的合成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 59 )

聚合物合成例 1 的甲基丙烯酸 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基以丙烯酸 1 - 乙基 - 3, 3, 5, 5 - 四甲基 - 3, 5 - 二矽環己基取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 12, 000 g / mol, 以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( =  $M_w / M_n$  ) 為 1.60 之聚合物。且以  $^1H - NMR$  測出聚合物中幾乎以 7 : 3 含於其中。

[ 聚合路合成例 19 ] 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1 - 乙基 - 3, 3, 5, 5 - 四甲基 - 3, 5 - 二矽環己基與無水馬來酸共聚物 ( 5 : 5 ) 之合成

聚合物合成例 3 的 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基以 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1 - 乙基 - 3, 3, 5, 5 - 四甲基 - 3, 5 - 二矽環己基取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 8, 000 g / mol, 以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( =  $M_w / M_n$  ) 為 1.80 之聚合物。且以  $^1H - NMR$  測出聚合物中幾乎以 5 : 5 含於其中。

[ 聚合物合成例 20 ] 甲基丙烯酸 1 - 乙基 - 3, 3, 4, 5, 5 - 五甲基 - 3, 5 - 二矽環己基與甲基丙烯酸 5 - 氧代 - 4 - 氧雜三環 [ 4.2.1.0<sup>3,7</sup> ] 壬烷 - 2 - 基共聚物 ( 7 : 3 ) 的合成

聚合物合成例 1 的甲基丙烯酸 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基以甲基丙烯酸 1 - 乙基 - 3, 3, 4, 5, 5 - 五甲基 - 3, 5 - 二矽環己基取代使用相同方法進行

## 五、發明說明 ( 60 )

合成。以光散色法測出重量平均分子量為 13,000 g / mol，以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( $= M_w / M_n$ ) 為 1.58 聚合物。且以  $^1H-NMR$  測出聚合物中幾乎以 7 : 3 含於其中。

[ 聚合物合成例 21 ] 丙烯酸 1-乙基-3,3,4,4,5,5-六甲基-3,5-二矽環己基與甲基丙烯酸 5-氧代-4-氧雜三環 [ 4.2.1.0<sup>3,7</sup> ] 壬烷-2-基共聚物 ( 7 : 3 ) 的合成

聚合物合成例 1 的甲基丙烯酸 1,4,4-三甲基-4-矽環己基以丙烯酸 1-乙基-3,3,4,4,5,5-六甲基-3,5-二矽環己基取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 11,200 g / mol，以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( $= M_w / M_n$ ) 為 1.78 聚合物。且以  $^1H-NMR$  測出聚合物中幾乎以 7 : 3 含於其中。

[ 聚合路合成例 22 ] 2-原冰片烯-5-羧酸 1-乙基-3,3,4,4,5,5-六甲基-3,5-二矽環己基與無水馬來酸共聚物 ( 5 : 5 ) 之合成

聚合物合成例 3 的 2-原冰片烯-5-羧酸 1,4,4-三甲基-4-矽環己基以 2-原冰片烯-5-羧酸 1-乙基-3,3,4,4,5,5-六甲基-3,5-二矽環己基取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 7,500 g / mol，以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( $= M_w / M_n$ ) 為 1.88 之聚合物。且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 61)

以  $^1\text{H} - \text{NMR}$  測出聚合物中幾乎以 5 : 5 含於其中。

〔聚合物合成例 23〕甲基丙烯酸 1 - 乙基 - 3, 3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基與甲基丙烯酸 5 - 氧代 - 4 - 氧雜三環 [ 4 . 2 . 1 . 0<sup>3,7</sup> ] 壬烷 - 2 - 基共聚物 ( 7 : 3 ) 的合成

聚合物合成例 1 的甲基丙烯酸 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基以甲基丙烯酸 1 - 乙基 - 3, 3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 12, 000 g / mol, 以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( =  $M_w / M_n$  ) 為 1.72 聚合物。且以  $^1\text{H} - \text{NMR}$  測出聚合物中幾乎以 7 : 3 含於其中。

〔聚合物合成例 24〕丙烯酸 1 - 乙基 - 3, 3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基與甲基丙烯酸 5 - 氧代 - 4 - 氧雜三環 [ 4 . 2 . 1 . 0<sup>3,7</sup> ] 壬烷 - 2 - 基共聚物 ( 7 : 3 ) 的合成

聚合物合成例 1 的甲基丙烯酸 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基以丙烯酸 1 - 乙基 - 3, 3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 13, 200 g / mol, 以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( =  $M_w / M_n$  ) 為 1.85 聚合物。且以  $^1\text{H} - \text{NMR}$  測出聚合物中幾乎以 7 : 3 含於其中。

〔聚合物合成例 25〕p - ( 1 - 乙基 - 3, 3 - 二甲基 - 3 - 矽環戊基氧基 ) 苯乙烯與羥基苯乙烯的共聚物 ( 3 : 7 ) 之合成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 62)

聚合物合成例 4 的 p - ( 1 , 4 , 4 - 三 甲 基 - 4 - 矽 環 己 基 氧 基 ) 苯 乙 烯 以 p - ( 1 - 乙 基 - 3 , 3 - 二 甲 基 - 3 - 矽 環 戊 基 氧 基 ) 苯 乙 烯 取 代 使 用 相 同 方 法 進 行 合 成。以光散色法測出重量平均分子量為 11,000 g / m o l , 以 G P C 溶出曲線測出分散度 ( = M w / M n ) 為 1.56 之聚合物。且以  $^1\text{H} - \text{NMR}$  測出聚合物中幾乎以 3 : 7 含於其中。

[ 聚合物合成例 26 ] p - ( 1 - 乙 基 - 3 , 3 - 二 甲 基 - 3 - 矽 環 戊 基 氧 基 ) -  $\alpha$  - 甲 基 苯 乙 烯 與 羥 基 苯 乙 烯 的 共 聚 物 ( 3 : 7 ) 之 合 成

聚合物合成例 4 的 p - ( 1 , 4 , 4 - 三 甲 基 - 4 - 矽 環 己 基 氧 基 ) 苯 乙 烯 以 p - ( 1 - 乙 基 - 3 , 3 - 二 甲 基 - 3 - 矽 環 戊 基 氧 基 ) -  $\alpha$  - 甲 基 苯 乙 烯 取 代 使 用 相 同 方 法 進 行 合 成。以光散色法測出重量平均分子量為 11,000 g / m o l , 以 G P C 溶出曲線測出分散度 ( = M w / M n ) 為 1.50 之聚合物。且以  $^1\text{H} - \text{NMR}$  測出聚合物中幾乎以 3 : 7 含於其中。

[ 聚合物合成例 27 ] 甲 基 丙 烯 酸 4 , 4 - 二 甲 基 - 4 - 矽 環 己 基 二 甲 基 烴 甲 基 與 甲 基 丙 烯 酸 5 - 氧 代 - 氧 雜 三 環 [ 4 . 2 . 1 . 0 <sup>3 , 7</sup> ] 壬 烷 - 2 - 基 共 聚 物 ( 7 : 3 ) 的 合 成

聚合物合成例 1 的 甲 基 丙 烯 酸 1 , 4 , 4 - 三 甲 基 - 4 - 矽 環 己 基 以 甲 基 丙 烯 酸 4 , 4 - 二 甲 基 - 4 - 矽 環 己 基 二 甲 基 烴 甲 基 取 代 使 用 相 同 方 法 進 行 合 成。以光散色法

## 五、發明說明 ( 63 )

測出重量平均分子量為 13,200 g/mol，以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( $= M_w / M_n$ ) 為 1.85 聚合物。且以  $^1H-NMR$  測出聚合物中幾乎以 7:3 含於其中。

[ 聚合物合成例 28 ] p - ( 3,3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基二甲基烴甲基氧基 ) 苯乙烯與羥基苯乙烯的共聚物 ( 3 : 7 ) 之合成

聚合物合成例 4 的 p - ( 1,4,4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基氧基 ) 苯乙烯以 p - ( 3,3 - 二甲基 - 3 - 矽環己基二甲基烴甲基氧基 ) 苯乙烯取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 10,800 g/mol，以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( $= M_w / M_n$ ) 為 1.66 之聚合物。且以  $^1H-NMR$  測出聚合物中幾乎以 3:7 含於其中。

[ 聚合路合成例 29 ] 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1 - 乙基 - 2,2,6,6 - 四甲基 - 2,6 - 二矽環己基二乙基烴甲基與無水馬來酸共聚物 ( 5 : 5 ) 之合成

聚合物合成例 3 的 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1,4,4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基以 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1 - 乙基 - 2,2,6,6 - 四甲基 - 2,6 - 二矽環己基二乙基烴甲基取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 7,700 g/mol，以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( $= M_w / M_n$ ) 為 1.78 之聚合物。且以  $^1H-NMR$  測出聚合物中幾乎以 5:5 含於其中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 64 )

〔聚合路合成例 30〕四環十二碳烯羧酸 3, 3 - 二甲基 - 3 - 矽環丁基二甲基烴甲基與無水馬來酸共聚物 ( 5 : 5 ) 之合成

聚合物合成例 3 的 2 - 原冰片烯 - 5 - 羧酸 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基以四環十二碳烯羧酸 3, 3 - 二甲基 - 3 - 矽環丁基二甲基烴甲基取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 3, 200 g / m o l, 以 G P C 溶出曲線測出分散度 ( = M w / M n ) 為 1.92 之聚合物。且以  $^1\text{H} - \text{NMR}$  測出聚合物中幾乎以 5 : 5 含於其中。

〔聚合物合成比較例 1〕甲基丙烯酸三 ( 三甲基甲矽烷基 ) 甲矽烷基乙基與甲基丙烯酸 5 - 氧代 - 4 - 氧雜三環 [ 4.2.1.0<sup>3,7</sup> ] 壬烷 - 2 - 基共聚物 ( 7 : 3 ) 的合成

聚合物合成例 1 的甲基丙烯酸 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基以甲基丙烯酸三 ( 三甲基甲矽烷基 ) 甲矽烷基乙基取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 11, 000 g / m o l, 以 G P C 溶出曲線測出分散度 ( = M w / M n ) 為 1.65 聚合物。且以  $^1\text{H} - \text{NMR}$  測出聚合物中幾乎以 7 : 3 含於其中。

〔聚合物合成比較例 2〕甲基丙烯酸 3 - [ 三 ( 三甲基甲矽烷氧基 ) 甲矽烷基 ] 丙基與甲基丙烯酸 t - 丁基酯與甲基丙烯酸 5 - 氧代 - 4 - 氧雜三環 [ 4.2.1.0<sup>3,7</sup> ] 壬烷 - 2 - 基共聚物 ( 2 : 5 : 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 65 )

) 的合成

聚合物合成例 1 的甲基丙烯酸 1, 4, 4 - 三甲基 - 4 - 矽環己基以甲基丙烯酸 3 - [ 三 ( 三甲基甲矽烷氧基 ) 甲矽烷基 ] 丙基與甲基丙烯酸 t - 丁基酯取代使用相同方法進行合成。以光散色法測出重量平均分子量為 13, 000 g / mol, 以 GPC 溶出曲線測出分散度 ( = Mw / Mn ) 為 1.78 聚合物。且以  $^1\text{H}$  - NMR 測出聚合物中幾乎以 7 : 3 含於其中。

[ 實施例、比較例 ]

將 1 g 的由上述合成例所得之聚矽氧烷聚合物, 溶解於含有 0.01 重量份的 FC - 430 ( 住友 3M ( 股 ) 製 ) 之 10 重量份的丙二醇單甲基醚乙酸酯 ( PGMEA ), 經 0.1  $\mu\text{m}$  的鐵福龍製過濾器過濾, 調製出聚合物溶液。

將聚合物溶液塗於石英基板上, 經 100  $^{\circ}\text{C}$  60 秒的燒烤後, 做成 0.2  $\mu\text{m}$  的膜厚, 使用分光光度計測定波長 193 nm 與 248 nm 的透過率。結果如表 1 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 66)

【表 1】

聚合物的透過率

| 聚 合 物        | 透 過 率 ( % ) |           |
|--------------|-------------|-----------|
|              | 1 9 3 n m   | 2 4 8 n m |
| 合成例 1 的聚合物   | 8 5         | 9 5       |
| 合成例 2 的聚合物   | 9 0         | 9 5       |
| 合成例 3 的聚合物   | 8 1         | 9 0       |
| 合成例 6 的聚合物   | 8 6         | 9 3       |
| 合成例 7 的聚合物   | 8 2         | 9 2       |
| 合成例 8 的聚合物   | 8 4         | 9 5       |
| 合成例 9 的聚合物   | 8 2         | 9 2       |
| 合成例 1 0 的聚合物 | 7 8         | 9 2       |
| 合成例 1 1 的聚合物 | 8 3         | 9 4       |
| 合成例 1 2 的聚合物 | 8 5         | 9 6       |
| 合成例 1 5 的聚合物 | 7 9         | 9 4       |
| 合成例 1 6 的聚合物 | 8 0         | 9 6       |
| 合成例 1 7 的聚合物 | 8 8         | 9 6       |
| 合成例 1 8 的聚合物 | 8 7         | 9 7       |
| 合成例 1 9 的聚合物 | 8 1         | 9 1       |
| 合成例 2 0 的聚合物 | 8 7         | 9 5       |
| 合成例 2 1 的聚合物 | 8 8         | 9 5       |
| 合成例 2 2 的聚合物 | 8 1         | 9 4       |
| 合成例 2 3 的聚合物 | 8 4         | 9 6       |
| 合成例 2 4 的聚合物 | 8 9         | 9 5       |
| 合成例 2 7 的聚合物 | 8 4         | 9 4       |
| 合成例 2 9 聚合物  | 7 8         | 9 2       |
| 合成例 3 0 聚合物  | 7 4         | 9 1       |
| 合成比較例 1 的聚合物 | 5           | 9 1       |
| 合成比較例 2 的聚合物 | 8 9         | 9 8       |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 67 )

其次，作為下層材料將 10 重量份的 m / p 比 6 / 4， $M_w$  10,000 的甲酚漆用酚醛樹脂溶解於 60 重量份的丙二醇單甲基醚乙酸酯 (PGMEA) 中調製出漆用酚醛樹脂溶液。漆用酚醛樹脂溶液作旋轉塗佈於 Si 晶圓上，以 300℃ 加熱 5 分鐘，使其硬化成 0.5  $\mu m$  厚度。其上作 DUV-30 (布魯握賽恩司公司製) 的旋轉塗佈，以 100℃ / 30 秒，200℃ / 60 秒燒烤成中間膜。

另一方面，由聚合物合成例所得之聚矽氧烷聚合物，PAG 1、2 所示之氧產生劑、鹼基性化合物、DRI 1 所示的溶解阻止劑溶解於含有 0.01 重量% 的 FC-430 (住友 3M (股) 製) 的丙二醇單甲基醚乙酸酯 (PGMEA) 溶媒中，以 0.1  $\mu m$  過濾器過濾而得到各個光阻液。

此光阻液於上述中間膜上作旋轉塗佈，使用加熱板作 100℃ 90 秒的燒烤得到 0.2  $\mu m$  的厚度。將此使用 KrF 激發雷射步進機 (尼克公司製，NA 0.60, 2 / 3 輪帶照明) 使其曝光，經 100℃ 90 秒的燒烤 (PEB)，以 2.38 重量% 氫氧化四甲銨 (TMAH) 水溶液進行 60 秒的顯像，得到正片型圖形。

求得 0.20  $\mu m$  L / S 圖形的線 (line) 與間距 (space) 的比為 1 : 1 之曝光量，作為光阻的感度。此時解像最小可能值的線幅度作為解像度。結果如表 2 所示。

## 五、發明說明 ( 68 )

其次，平行平板型濺射蝕刻裝置下以氧氣作為蝕刻用氣體而進行蝕刻。對於下層光阻膜之蝕刻速度為 1 5 0 n m / 分，而本發明光阻膜為 1 5 n m / 分以下。以 5 分的蝕刻使得本發明光阻未覆蓋的部分之下層光阻膜完全消失，形成 0 . 5  $\mu$  m 厚度之 2 層光阻圖形。此蝕刻條件如下述所示。

氣體流量：5 0 s c c m

氣體壓力：1 . 3 P a

r f 能量：5 0 W

d c 偏壓：4 5 0 V

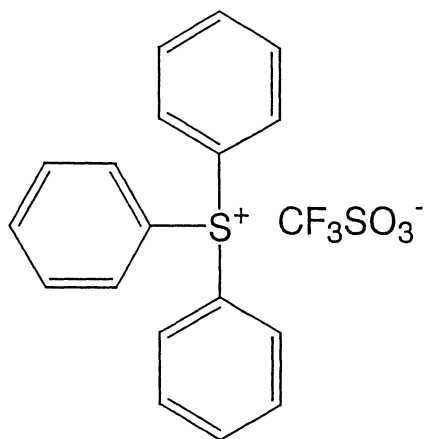
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

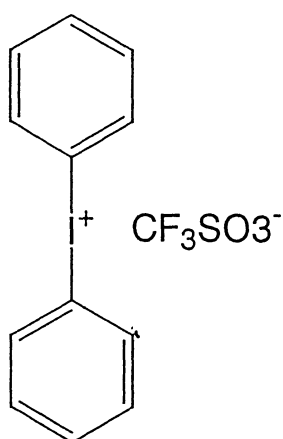
訂

線

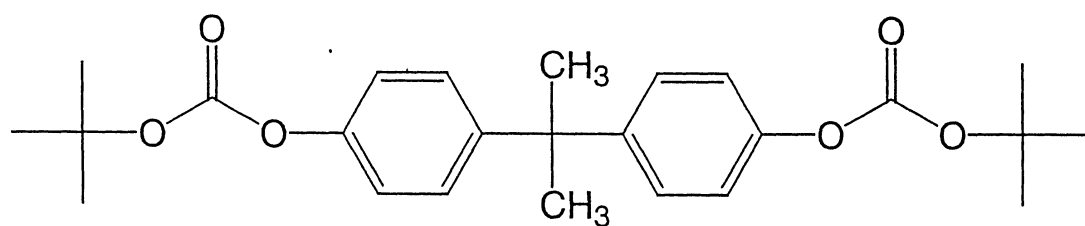
## 五、發明說明 ( 69 )



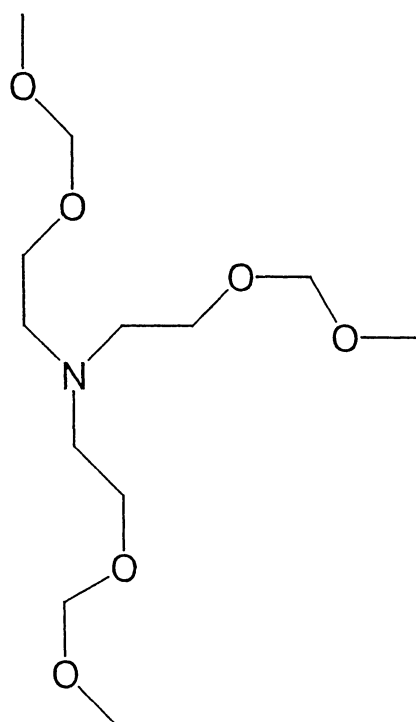
PAG1



PAG2



DRI 1



TMMEA

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 70 )

【 表 2 】

| 聚合物<br>(重量份)       | 酸產生劑<br>(重量份) | 鹼性化合物<br>(重量份) | 溶解阻止<br>劑/交聯劑<br>(重量份) | 感度<br>(Mj/cm <sup>2</sup> ) | 解像度<br>(μm) |
|--------------------|---------------|----------------|------------------------|-----------------------------|-------------|
| 合成例 1 的聚合物 (100)   | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 25                          | 0.16        |
| 合成例 2 的聚合物 (100)   | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 20                          | 0.17        |
| 合成例 3 的聚合物 (100)   | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 30                          | 0.18        |
| 合成例 4 的聚合物 (100)   | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 28                          | 0.18        |
| 合成例 5 的聚合物 (100)   | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 24                          | 0.17        |
| 合成例 6 的聚合物 (100)   | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 21                          | 0.18        |
| 合成例 7 的聚合物 (100)   | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 25                          | 0.16        |
| 合成例 8 的聚合物 (100)   | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 22                          | 0.16        |
| 合成例 9 的聚合物 (100)   | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 32                          | 0.16        |
| 合成例 10 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 33                          | 0.16        |
| 合成例 11 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 28                          | 0.17        |
| 合成例 12 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 24                          | 0.16        |
| 合成例 13 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 26                          | 0.17        |
| 合成例 14 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 23                          | 0.16        |
| 合成例 15 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 30                          | 0.18        |
| 合成例 16 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 30                          | 0.17        |
| 合成例 17 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 24                          | 0.16        |
| 合成例 18 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 23                          | 0.17        |
| 合成例 19 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 29                          | 0.18        |
| 合成例 20 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 22                          | 0.16        |
| 合成例 21 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 21                          | 0.16        |
| 合成例 22 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 32                          | 0.18        |
| 合成例 23 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 21                          | 0.15        |
| 合成例 24 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 22                          | 0.16        |
| 合成例 25 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 26                          | 0.17        |
| 合成例 26 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 30                          | 0.18        |
| 合成例 27 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 26                          | 0.16        |
| 合成例 28 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 33                          | 0.18        |
| 合成例 29 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 33                          | 0.17        |
| 合成例 30 的聚合物 (100)  | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 35                          | 0.17        |
| 合成例 1 的聚合物 (100)   | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 12                          | 0.18        |
| 合成例 1 的聚合物 (100)   | PAG1(2)       | TMMEA(0.2)     | -                      | 29                          | 0.15        |
| 合成例 1 的聚合物 (100)   | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | DR11(20)               | 22                          | 0.16        |
| 合成比較例 1 的聚合物 (100) | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 38                          | 0.17        |
| 合成比較例 2 的聚合物 (100) | PAG1(2)       | 三丁胺(0.1)       | -                      | 因顯像液的排拒而<br>無法形成圖形          |             |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 71)

如表 2 所示結果，含有本發明的含矽取代基之聚合物，除苯乙烯取代物之外對其他（甲基）丙烯酸、原冰片烯羧酸等的取代物而言，得到得到達 A r F 波長的高透明性，且與顯像液間無產生排拒之高解像力者。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

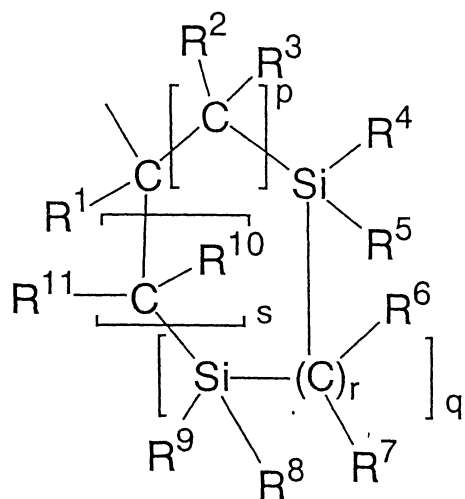
裝

訂

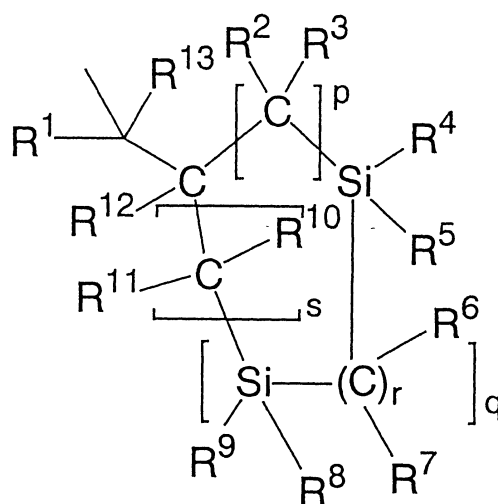
線

四、中文發明摘要（發明之名稱： 高分子化合物，光阻材料及圖型之）  
形成方法

一種高分子化合物，其特徵為含有如下述一般式（1）或（2）表示的環狀矽元素之基者。



(1).



(2)

英文發明摘要（發明之名稱：

）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：)

(式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  表示為氫原子，或碳數為 1 至 20 的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基， $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  表示為氫原子、碳數為 1 至 20 的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基、或碳數為 6 至 20 的芳基、 $p$ ， $q$ ， $r$ ， $s$  表示為 0 至 10 的整數， $1 \leq p + q + s \leq 20$ )。

本發明的光阻材料之其效果為，對高能量光具有感應性，且於 300 nm 以下的波長具有優良的感度、解像性、氧素電漿蝕刻耐性。因此，本發明的高分子化合物以及光阻材料因具有上述之特性，故成為特別優良的 2 層光阻用材料，其不僅微細且對基板而言，容易形成垂直圖形。因此適用於作為超 L S I 製造用之形成微細圖形的材料。

## 英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

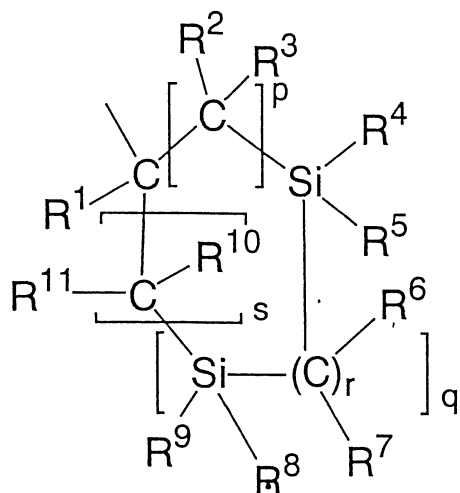
裝

訂

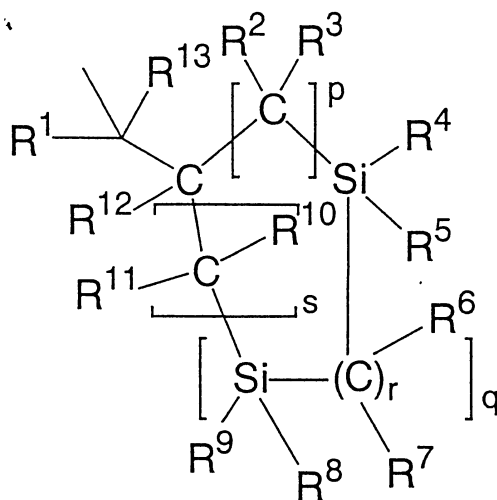
線

## 六、申請專利範圍

1. 一種高分子化合物，其特徵為含有如下述一般式（1）或（2）表示的環狀矽元素之基者，



(1)

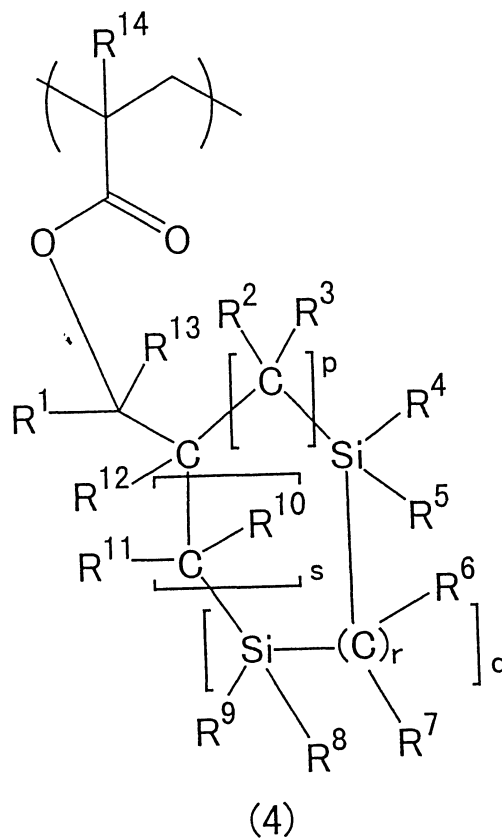
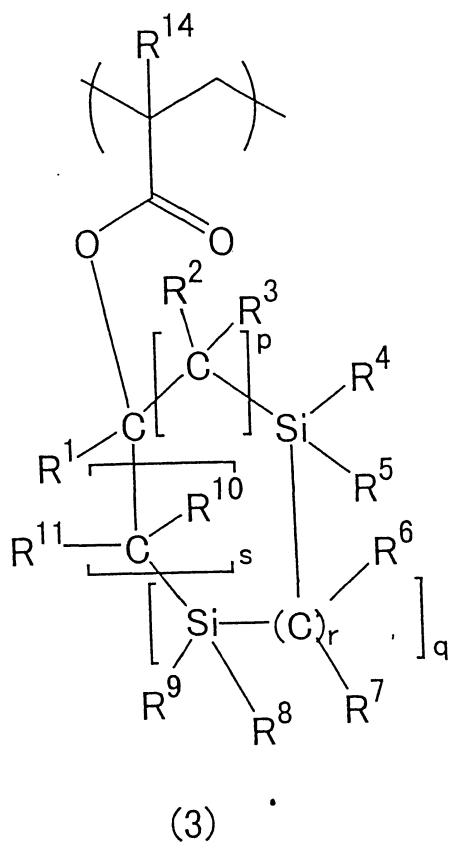


(2)

（式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  表示為氫原子，或碳數為 1 至 20 的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基， $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  表示為氫原子、碳數為 1 至 20 的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基、或碳數為 6 至 20 的芳基、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$  表示為 0 至 10 的整數， $1 \leq p + q + s \leq 20$ ）。

2. 如申請專利範圍第 1 項的高分子化合物，其中含有 1 種或 2 種以上的下述一般式（3）至（8）所表示之重複單位者，

## 六、申請專利範圍



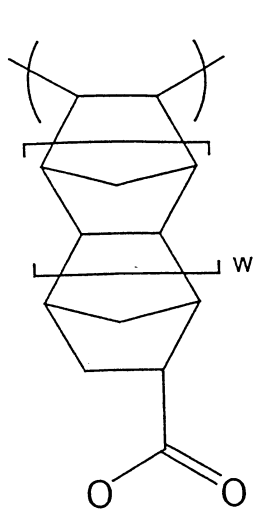
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

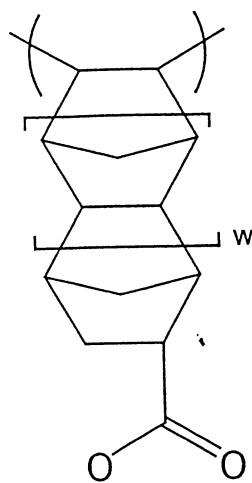
訂

線

## 六、申請專利範圍



(5)



(6)

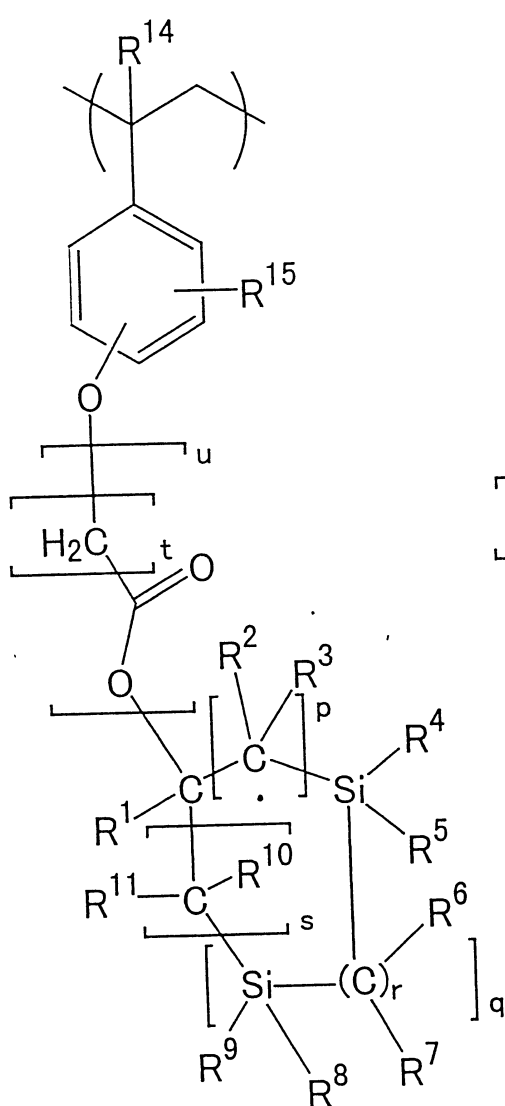
(請先閱讀背面之注意事項再  
本頁)

裝

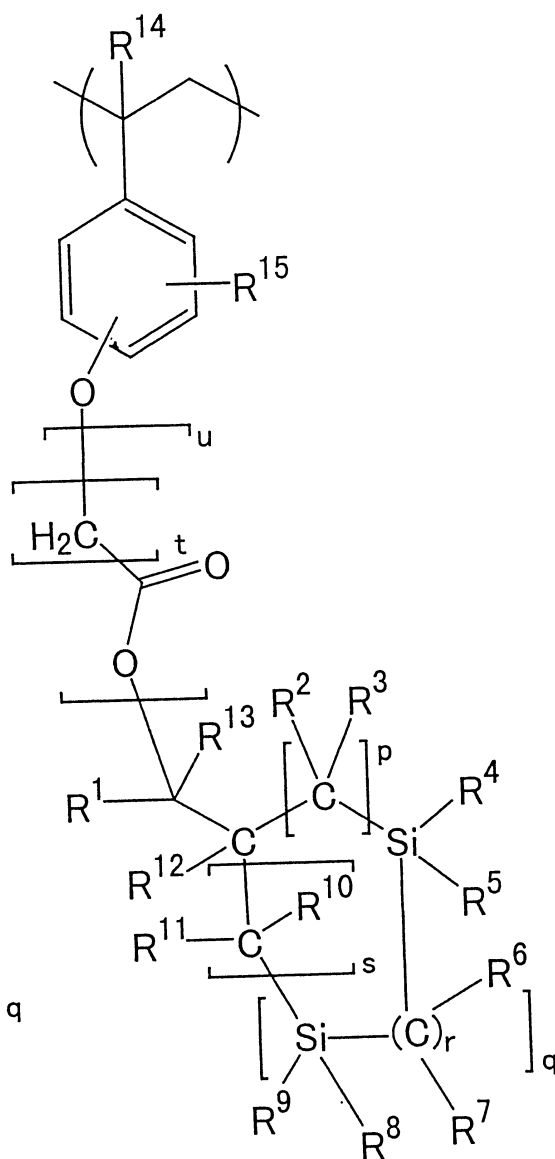
訂

線

## 六、申請專利範圍



(7)



(8)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 六、申請專利範圍

( 式中  $R^{14}$  表示為氫原子，或碳數為 1 至 20 的直鏈狀、分支狀或環狀的烷基， $R^{15}$  表示為氫原子或碳數為 1 至 10 的烷基、 $t, u, w$  表示為  $1 \leq t \leq 5$ 、 $u$  表示為 0 或 1、 $0 \leq w \leq 5$ ， $R^1$  至  $R^{13}$ 、 $p, q, r, s$  表示與上述意義相同 )。

3．一種增強化學性正片型光阻材料，其特徵為含有

( A ) 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項的高分子化合物、

( B ) 酸產生劑、

有機溶劑者。

4．一種增強化學性正片型光阻材料，其特徵為含有

( A ) 申請專利範圍第 1 項或第 2 項的高分子化合物、

( B ) 酸產生劑、

( C ) 有機溶劑

具有酸不安定基的溶解阻止劑者。

5．如申請專利範圍第 3 項或第 4 項的增強化學性正片型光阻材料，其中添加 ( E ) 鹼性化合物者。

6．一種圖型形成方法，其含有

( 1 ) 將申請專利範圍第 3、4 或 5 項中任一項的光阻材料塗佈於被加工基板上的有機膜上，經燒烤形成光阻膜的步驟、

( 2 ) 上述光阻膜介著光罩以放射線照射的步驟、

( 3 ) 因應必要經燒烤後，以鹼性水溶液顯像後溶解

## 六、申請專利範圍

上述光阻膜的照射部分，形成光阻圖型的步驟、

( 4 ) 顯露出的有機膜部分使其產生氧素電漿，以乾燥蝕刻裝置進行加工之步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線