

申請日期	89 年 5 月 18 日
案 號	89109517
類 別	C07C 9/00 . 69/34 1 G03F 7/00 . 7/39

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	光阻材料及圖型之形成方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 西恆寬 (2) 金生剛 (3) 渡邊武
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 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 一一 (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 (名稱)	(1) 信越化學工業股份有限公司 信越化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 金川千尋

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

申請日期	89 年 5 月 18 日
案 號	89109517
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(A) 長谷川幸士 (B) 中島陸雄 (C) 島山 潤
	國 籍	(A) 日本 (B) 日本 (C) 日本 (A) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 一—
	住、居所	(B) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 一— (C) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 一—
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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 1999年 5月 19日 11-138086 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
面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

【發明之技術領域】

本發明係有關光阻材料，特別是增強化學性型，即增強化學性型者之光阻材料，及使用此光阻材料之圖型的形成方法等發明。

【先前技術】

近年來，隨著 L S I 之高集積化及高速度化，在尋求圖型線路微細化之中，號稱下一世紀之微細加工技術之遠紫外線石版印刷術為目前之主要技術。其中極需實現以 K r F 激元激光、A r F 激元激光作為光源之光石版印刷術以進行 0 . 3 μ m 以下之超微細加工之技術。

K r F 激元激光用光阻材料，以使用兼具有實用程度之透過性與耐蝕刻性之聚羥基苯乙烯為目前使用之標準基礎樹脂。有關 A r F 激元激光用光阻材料，目前正研究使用以含有聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸之衍生物或脂肪族環狀化合物為主鏈之高分子化合物等作為基礎樹脂材料。無論任何一種情形，多係以鹼可溶性樹脂之鹼易溶性部位之一部份或全部受酸解離性基保護者為其基本形態，在對酸解離性保護基作各種選擇，或添加 1 種或多種樹脂以外之具有相對應機能之低分子成分之方式，即可對光阻材料作性能上之調整。

一般可配合光阻材料之機能性低分子之代表例如，稱為溶解控制劑之化合物群。溶解控制劑之構造有著各種不同之提案，一般而言，多為由某種程度大小之母核上配置

五、發明說明(2)

有 1 個或多數個鹼易溶性部位，且該一部份或全部部位皆受到酸分解性保護基所覆蓋者（特開平 6 - 2 6 6 1 0 9 號公報，特開平 9 - 2 7 8 6 9 9 號公報等）。經由適當地添加溶解控制劑之方式，對於未曝光部可抑制光阻膜之溶解，對於曝光部則因所產生之酸的作用可使暴露之鹼易溶性部位促進光阻膜之溶解，即，可擴大曝光部 - 未曝光部之溶解速度差，其結果將使光阻膜之解像性大幅向上提昇。

溶解控制劑所需要之性質，需具有於未曝光部可使光阻膜保持低溶解速度與，於曝光部可容易溶解於顯顯性易之特性，而此些性質會因母核與酸分解部位之選擇方式而產生極大影響。有關母核，則需具有於未曝光部為可發揮溶解阻礙性之充分的疏水性，及於曝光部為可發揮溶解促進性之去保護形態的可確保顯像親和性之結構。又，酸分解部位則需具有即使於光阻膜深處般之未曝光部亦可迅速分解之高反應性，及可抑制受曝光機之光學系所染產生之揮發性分解生成物，僅可促使曝光反應之低反應性，及保存時不致引起感度變化程度之安定性等，完全矛盾之特性。其中母核可容易地設計為具有某種程度之分子量，且必要時具有環狀構造，使其具有可配合目的之疏水性與去保護性之顯像液親和性之形式。但，目前對於酸分解之部位，則尚未達到可充分滿足要求之地步。

已知之酸分解性部位之例示，例如可保護羧酸之 t e r t - 丁酯等三級烷基酯，2 - 四羥基吡喃酯或 1 -

五、發明說明(3)

乙氧基乙基酯等 1 - 烷氧烷基紙等。可保護苯酚性羥基之 t e r t - 丁基碳酸酯等三級烷基碳酸酯、t e r t - 丁基醚等三級烷基醚，2 - 四氫吡喃醚或 1 - 乙氧基醚等 1 - 烷氧基烷醚等。但，上記例示中之 1 - 烷氧烷基酯與 1 - 烷氧基烷醚則極易因反應性過剩而造成曝光機光學系之污染或感度之變動，而其他化合物則因缺乏反應性故造成曝光部之溶解速度極快速進行。又，對於上述化合物以外之酸分解部位有著許多提案，但多不能兼顧充分之反應性與安定性之特徵。因此，在尋求圖案線路更細微化的同時，極需要一種具有優良酸分解部位之優良溶解控制劑，及可以其實現之具有高感度極高解像性之光阻材料。

【發明之目的】

本發明係鑑於上述情事，即以提出(1)含有兼具高反應性與充分之保存安定性之溶解控制劑的光阻材料，及(2)使用該光阻材料之圖型的形成方法為本發明之目的。

【發明之內容與發明之實施形態】

本發明人為達上述之目的，經過深入檢討結果得知依後述方法製得之具有下式(1)所示之酯化合物作為添加於光阻材料中之溶解控制劑時，所得之含有此化合物的光阻材料兼有高感度及高解像度，且以此光阻材料對精密之細微加工極為有效，因而完成了本發明。

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

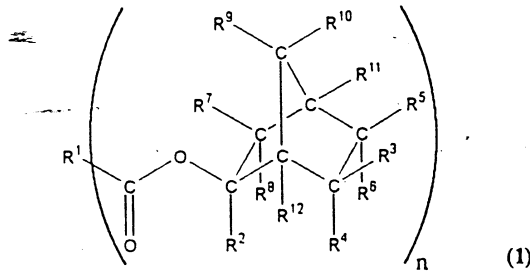
訂

線

五、發明說明(4)

即，本發明提供一種下記之光阻材料。

〔I〕、一種含有下記式(1)所示酯化合物之光阻材料，



(式中， R^1 為碳數 4 ~ 40 之直鏈、支鏈或環狀之可含雜原子之 n 價飽和或不飽和烴基； R^2 為碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基或碳數 6 ~ 20 之可取代之芳基； $R^3 \sim R^{12}$ 為各自獨立之氫原子或碳數 1 ~ 15 之可含有雜原子之 1 價烴基，且亦可相互形成環，此時則為碳數 1 ~ 15 之可含有雜原子之 2 價烴基；或， $R^3 \sim R^{12}$ 為相鄰接之碳原子間不夾有其他原子之鍵結，或為雙鍵；又，本式亦表示其鏡像異構物； n 為 1 ~ 8 之整數)。

其中， R^1 係由受

(i)、碳數 4 ~ 30 之直鏈或支鏈之脂肪族飽和烴基或下式〔A群〕所示之脂環式飽和烴，(ii)、(i)之任意位置中 1 個或多數個氫原子受直鏈、支鏈或環狀之烷基所取代之烴基，(iii)、於(i)或(ii)之任意位置之碳-碳鍵導入不飽和化之 1 個或多數個雙鍵或三鍵之烴基，(iv)、(i) ~ (iii)之任意位置之 1 個或多數個之 CH_2 、 CH 或 C 受 O 、 N 、 NH 、 S

五、發明說明(5)

、S O 或 S O₂ 取代之烴基，及 (v)、(i) ~ (iv) 中任意位置之 1 個或多數個氫原子受鹵原子、羥基、烷氧基、芳氧基、甲醯基、烷羰基、芳羰基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、氰基、胺基、烷胺基、芳胺基、氫硫基、烷硫基、芳硫基、胺甲醯基、烷基胺甲醯基、芳基胺甲醯基、烷基羰胺基、芳基羰胺基、磺基、氧基、亞胺基所選出之原子團或含有上記原子團之烷基或芳基所取代之烴基，

所選出之烴基導入除氫原子以外之任意位置之鍵結上所得之碳數 4 ~ 40 之烴基；

R² 為碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基或可受碳數 6 ~ 20 之烷基所取代之芳基；

R³ ~ R¹² 為各自獨立為氫原子、或碳數 1 ~ 15 之未取代或可受鹵原子、羥基、烷氧基、芳氧基、甲醯基、烷羰基、芳羰基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、氰基、胺基、烷胺基、芳胺基、氫硫基、烷硫基、芳硫基、胺甲醯基、烷基胺甲醯基、芳基胺甲醯基、烷基羰胺基、芳基羰胺基、磺基、氧基、亞胺基所選出之原子團所取代之直鏈、支鏈或環狀之烷基；R³ 與 R⁴、R³ 與 R⁵、R³ 與 R⁶、R⁴ 與 R⁶、R⁵ 與 R⁶、R⁵ 與 R⁷、R⁵ 與 R¹⁰、R⁵ 與 R¹¹、R⁶ 與 R⁸、R⁶ 與 R¹¹、R⁷ 與 R⁸、R⁷ 與 R⁹、R⁷ 與 R¹¹、R⁸ 與 R¹¹、R⁹ 與 R¹⁰、R⁹ 與 R¹¹、R¹⁰ 與 R¹¹ 可各自形成環，此時各基團為各自獨立之碳數 1 ~ 15 之未取代或可受鹵原子、羥基、烷氧基、芳氧基、甲醯基、烷羰基、芳羰基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

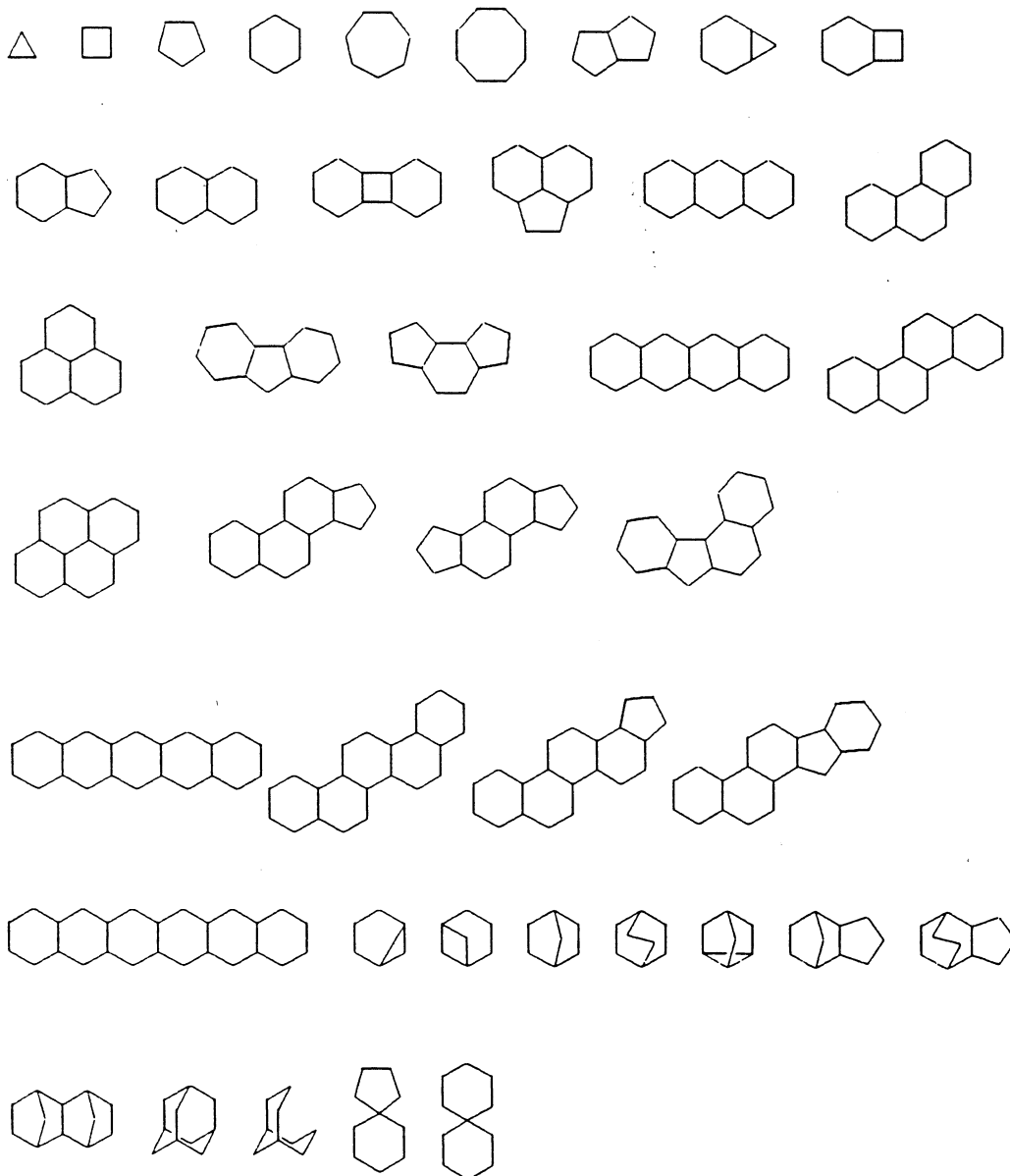
訂

線

五、發明說明(6)

、氰基、胺基、烷基胺基、芳胺基、氫硫基、烷硫基、芳硫基、胺甲醯基、烷基胺甲醯基、芳基胺甲醯基、烷基羰胺基、芳基羰胺基、磺基、氧基、亞胺基所選出之原子團所取代之直鏈、支鏈或環狀之烷基； R^3 與 R^5 、 R^5 與 R^{11} 、 R^7 與 R^{11} 、 R^9 與 R^{11} 可為單鍵，此些基團中鍵結之碳-碳間亦可形成雙鍵者。

[A群]



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

裝

訂

線

五、發明說明(7)

[I I]、如 [I] 之光阻材料，其係含有基礎樹脂、可感應高能量線或電子線以產生酸之化合物及有機溶劑。

又，本發明提供一種下記之圖型形成方法。

[I I 千]、一種圖型之形成方法，其特徵係包含將上記 [I] 或 [I I] 之光阻材料塗佈於基板上之步驟與，於加熱處理後介由光罩使用高能量線或電子線進行曝光之步驟與，必要時於加熱處理後使用顯影液進行顯影之步驟。

上記式 (1) 之酯化合物，其酸分解部位若使用 e x o - 型之 2 - 烷基二環 [2 . 2 . 1] 戊烷 - 2 - 基酯及其衍生物時，則可使前述之使用 t e r t - 丁基酯、t e r t - 丁基碳酸酯、t e r t - 丁基醚等反應性不佳之缺點，與使用 2 - 四氫吡喃酯、1 - 乙氧乙基醚、2 - 四氫吡喃醚、1 - 乙氧基乙醚等過度反應之缺點消除。

上述式 (1) 之酯化合物，廣義而言，係指烷基環烷基酯。烷基環烷基酯基本上不具有如三級烷基酯之過度酸分解性，因而用於光阻材料時，不會因僅使用曝光進行反時於曝光機內部產生揮發性分解生成物，及於保存時產生分解等現象。此外，亦較 t e r t - 丁基酯等單純之三級烷基酯具有更高之酸分解性，故對用於光阻材料之溶解控制劑之酸分解部位而言，係屬較優良之部位。

添加有本發明之上式 (1) 所示酯化合物之光阻材料，除具有上述烷基環烷基酯之一切優點以外，更可成功地

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

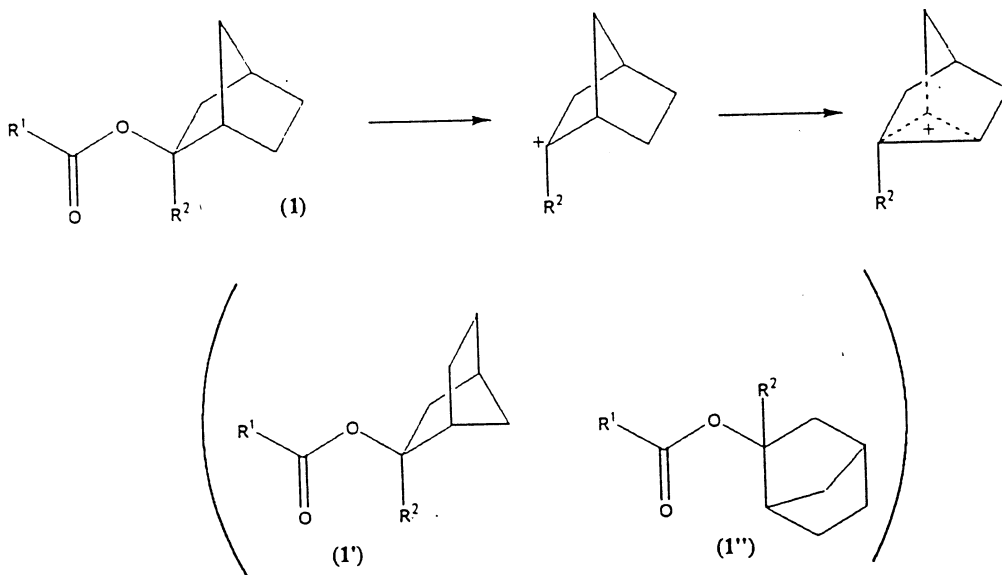
訂

線

五、發明說明(8)

大幅提高酸分解性。其理由係如下所述。

三級烷基酯反應之酸性條件下之分解反應係於 E 1 機制下進行，過度狀態下之正碳離子較安定狀態下具有更快之反應速度，即分解性較高。式(1)之 *exo*-型之 2-烷基二環[2.2.1]戊烷-2-基酯中，可能因與 σ -相關，故如下記反應式所示般會產生極具安定性之陽離子，而使反應極快速地進行。又，此 *exo*-型之式(1)的特有反應，而異構物之 *endo*-型之下記式(1')化合物則幾乎不會引起反應。雖具有相同平面構造之式(1)與(1')化合物，但卻具有完全不同之酸分解反應之速度。因此，式(1)與(1')之化合物，及不考慮立體形態之(1')所示之化合物，事實上必須認定其為具有完全不同性質之化合物(湯川康秀編，理論有機化學(反應篇)，化學同人，1974年，第8章)。



其中， $R^1 \sim R^{1,2}$ 及 n 具有與上記內容相同之意義，

五、發明說明(9)

$R^1 \sim R^{12}$ 及 n 之標示亦予以省略。

依以上之反應機制，式(1)之exo-型之2-烷基二環〔2.2.1〕戊烷-2-基酯，係以單純的三級烷基酯為基礎，與不考慮烷基環烷基酯或立體化學結構之含有縮合環之以往型的烷基環烷基酯比較時，具有更為高度之酸分解性。因此，將此化合物作為溶解控制劑使用之本發明的光阻材料，如後述實施例所示般，可得到較以往使用之化合物具有更高感度及解像性之光阻材料。

又，式(1)化合物中，基本上原係追求高度之酸分解性之化合物，但意料外地卻得到高反應性以外之附加優點。其係因，酸解離性部位之解離部分因疏水性過高所引起之極大的極性變化與，具有極高剛直性之二環〔2.2.1〕戊烷骨架。基於此些優異之特點，本發明之光阻材料，除上記內容般具有高感度與高解像度以外，尚具有耐蝕刻性。

如上述內容般，上記式(1)之酯化合物，係將酸解離反應由立體結構進行詳細研究後所得之發明。因此，本發明之內容，係與僅論及平面結構知如何改良以往酸解離性部位之想法完全不同，因此與過去所提如何設計新穎之酸解離部位之提案有著明顯之不同。

以下，將對本發明作更詳細之說明。

本發明之光阻材料，係以含有下式(1)所示酯化合物為特徵。

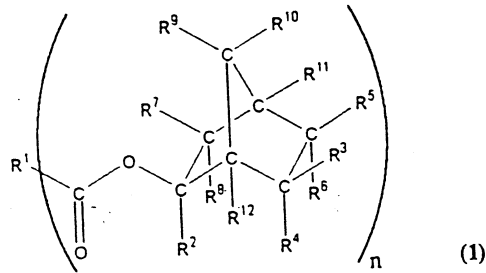
(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)



(式中， R^1 為碳數 4 ~ 40 之直鏈、支鏈或環狀之可含雜原子之 n 價 (n 為 1 ~ 8) 飽和或不飽和烴基)

具體之例示如，

(i)、碳數 4 ~ 30，較佳為 6 ~ 25，更佳為 8 ~ 20 之直鏈或支鏈之脂肪族飽和烴基或下式〔A 群〕所示之脂環式飽和烴，(ii)、(i) 之任意位置中 1 個或多數個氫原子受直鏈、支鏈或環狀之碳數 1 ~ 20，特別是 1 ~ 10 之烷基所取代之烴基，(iii)、於 (i) 或 (ii) 之任意位置之碳-碳鍵導入不飽和化之 1 個或多數個雙鍵或三鍵之烴基，(iv)、(i) ~ (iii) 之任意位置之 1 個或多數個之 CH_2 、 CH 或 C 受 O 、 N 、 NH 、 S 、 SO 或 SO_2 取代之烴基，或 (v)、(i) ~ (iv) 中任意位置之 1 個或多數個氫原子受含有下記雜原子 (氧、氮、硫、鹵素等) 之原子團或含有此些原子團之烷基或芳基所取代之烴基，且導入此些 (i) ~ (v) 之烴基上的任意位置之 n 個氫原子以外的鍵結部位之烴基，其全體之碳數為 4 ~ 40。

其中，此含有雜原子之原子團，例如氟、氯、溴等鹵原子，經基、甲氧基、乙氧基、丁氧基、tert-丁氧

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

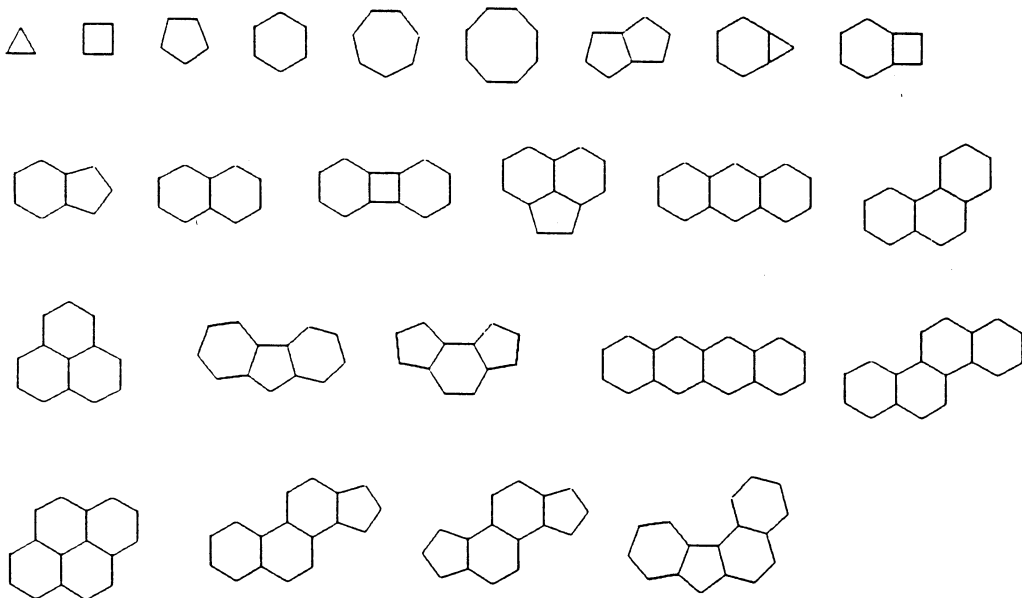
線

五、發明說明 (11)

基等烷氧基，苯氧基等芳氧基，甲醯基，甲基羰基，
t e r t - 丁基羰基等烷基羰基，苯基羰基等芳羰基，羧
基，甲氧羰基、t e r t - 丁氧羰基等烷氧羰基，苯氧羰
基等芳氧羰基，氰基，胺基，甲基胺基、二甲基胺基等烷
胺基，苯基胺基、二苯基胺基等芳胺基，氫硫基，甲基硫
基等烷硫基，苯基硫等芳硫基，胺基甲醯基、二甲基胺甲
醯基等烷基胺甲醯基，二苯基胺甲醯基等芳基胺甲醯基，
甲羰基胺基等烷羰基胺基，苯羰基胺基等芳羰基胺基，磺基
，氧基、亞胺基等以外，尚包含含有上記原子團之甲基、
乙基、丁基等烷基或例如苯基之芳基等。

又，R¹基全體之碳數為4~40，較佳為6~35，
更佳為8~30。

[A群]



經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

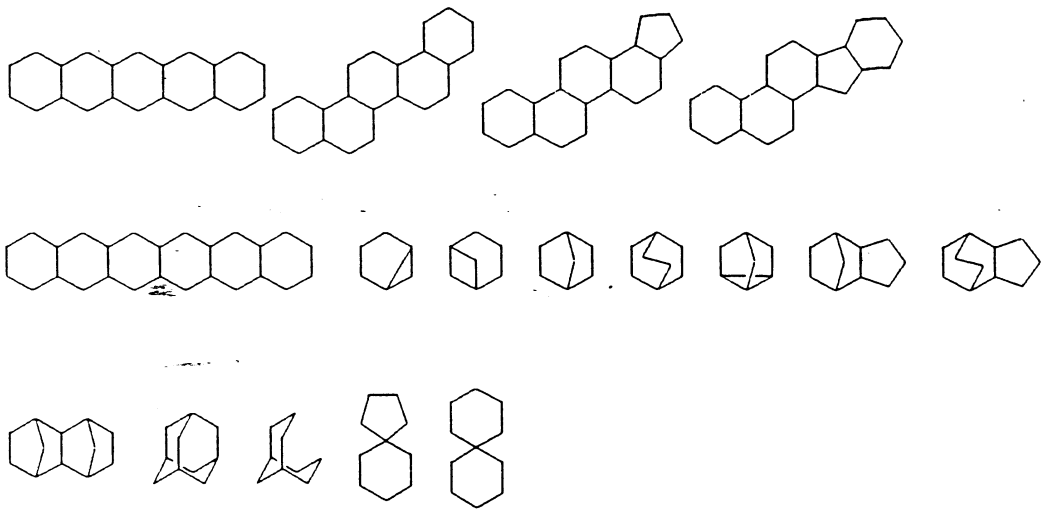
(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)



R^2 為碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基或可受碳數 6 ~ 20 之烷基所取代之芳基；直鏈、支鏈或環狀烷基之具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基、環戊基、環己基、環戊甲基、環戊乙基、環己甲基、環己乙基等。可受烷基取代之芳基之具體例如苯基、甲苯基、萘基、蒽基、菲基、比基等。

$R^3 \sim R^{12}$ 為各自獨立為氫原子、或碳數 1 ~ 15 之未取代或可受鹵原子、羥基、烷氧基、芳氧基、甲醯基、烷羰基、芳羰基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、氰基、胺基、烷胺基、芳胺基、氫硫基、烷硫基、芳硫基、胺甲醯基、烷基胺甲醯基、芳基胺甲醯基、烷基羰胺基、芳基羰胺基、磺基、氧基、亞胺基所選出之原子團所取代之直鏈、支鏈或環狀之烷基； R^3 與 R^4 、 R^3 與 R^5 、 R^3 與 R^6 、 R^4 與 R^6 、 R^5 與 R^6 、 R^5 與 R^7 、 R^5 與 R^{10} 、 R^5 與 R^{11} 、 R^6 與 R^8 、 R^6 與 R^{11} 、 R^7 與 R^8 、 R^7 與 R^9 、

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

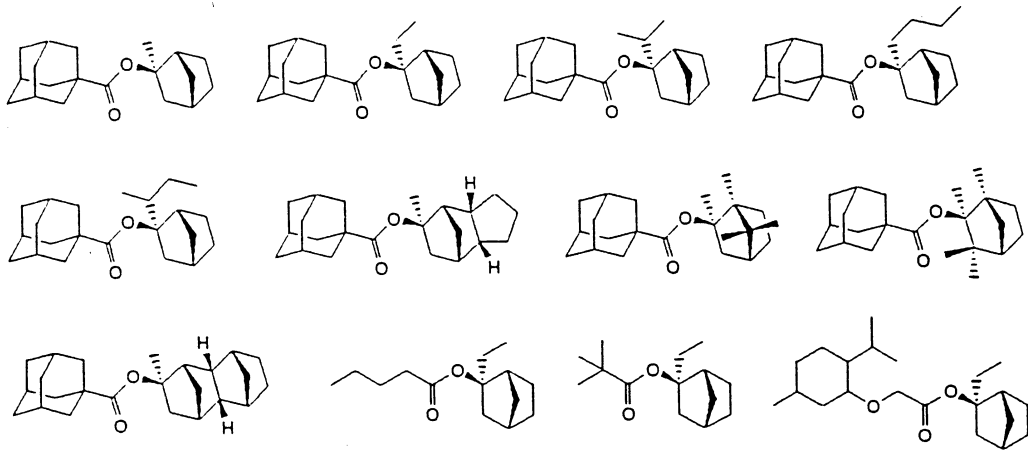
五、發明說明 (13)

R^7 與 R^{11} 、 R^8 與 R^{11} 、 R^9 與 R^{10} 、 R^9 與 R^{11} 、 R^{10} 與 R^{11} 可各自形成環，此時各基團為各自獨立之碳數 1 ~ 15 之未取代或可受鹵原子、羥基、烷氧基、芳氧基、甲醯基、烷羰基、芳羰基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、氰基、胺基、烷胺基、芳胺基、氫硫基、烷硫基、芳硫基、胺甲醯基、烷基胺甲醯基、芳基胺甲醯基、烷基羰胺基、芳基羰胺基、磺基、氧基、亞胺基所選出之原子團所取代之直鏈、支鏈或環狀之烷基； R^3 與 R^5 、 R^5 與 R^{11} 、 R^7 與 R^{11} 、 R^9 與 R^{11} 可為單鍵，此些基團中鍵結之碳—碳間亦可形成雙鍵者。

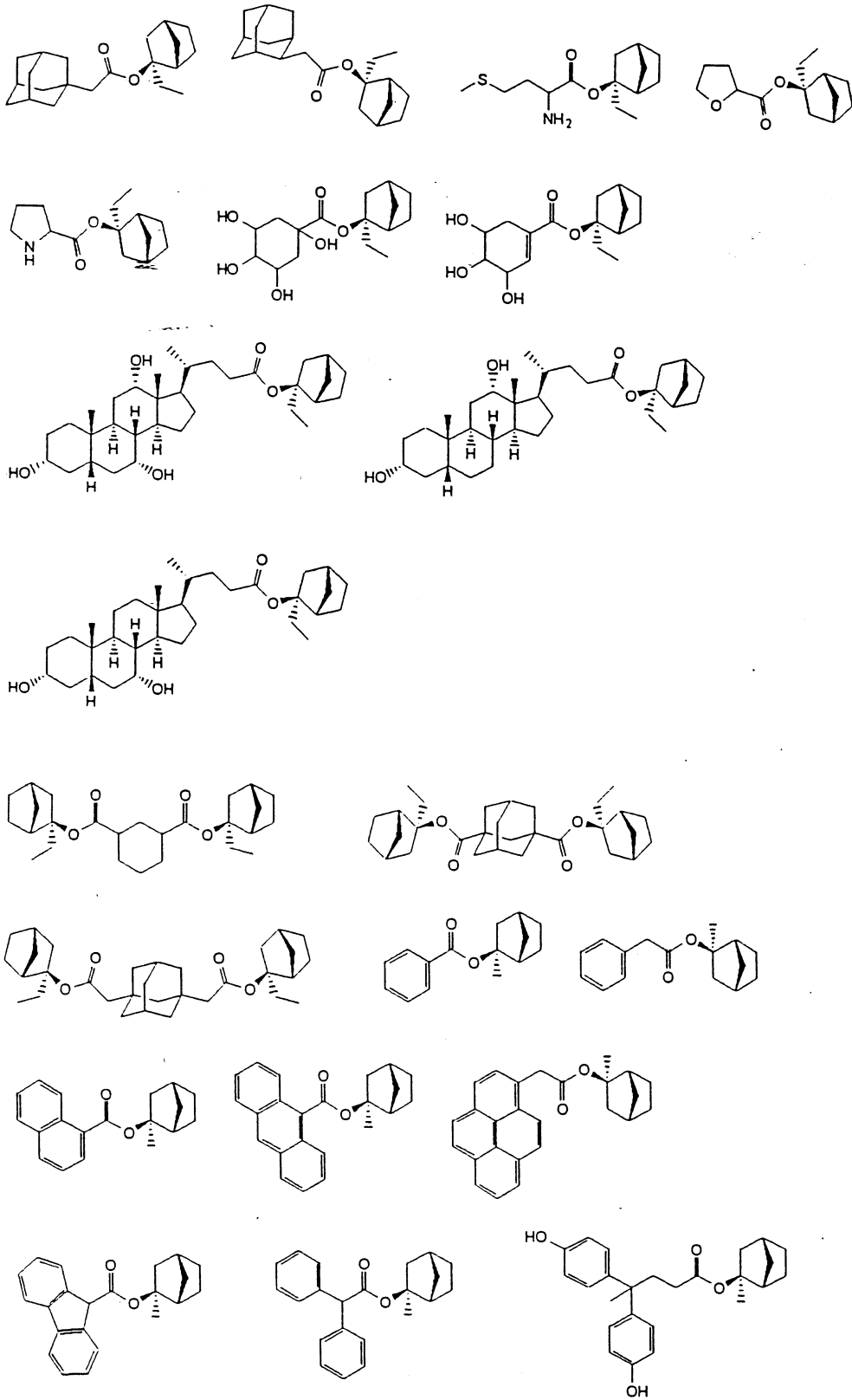
又，上記原子團之具體例，係與 R^1 所說明之內容相同。

又，式 (1) 中， n 為 1 ~ 8，較佳為 1 ~ 6，更佳為 $n = 1, 2, 3$ 或 4。

本發明之酯化合物之具體例，係如下記內容及後述實施例所例示之內容，但並不僅限定於此些化合物。



五、發明說明 (14)



(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

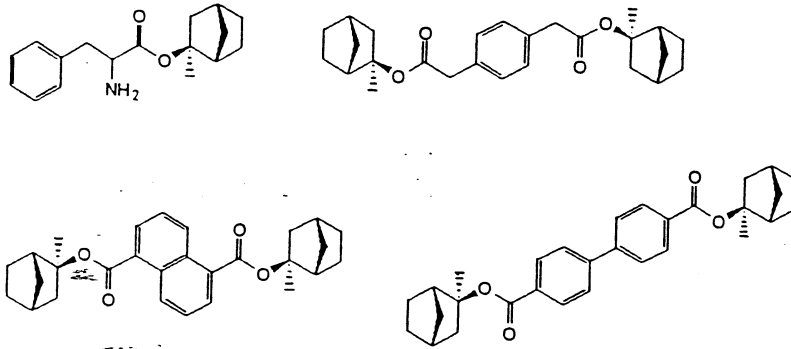
裝

訂

線

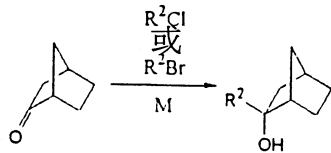
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (15)

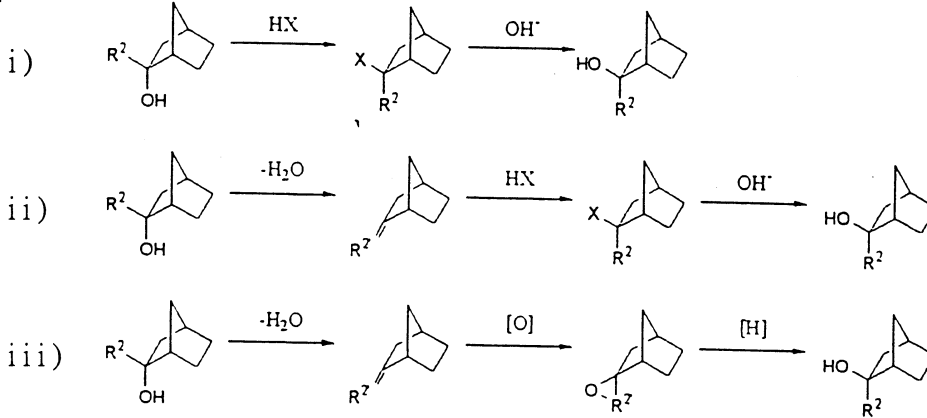


本發明之添加於光阻材料之酯化合物之製造方法，例如可以下記之步驟進行，但並不一定限定於此方法中。

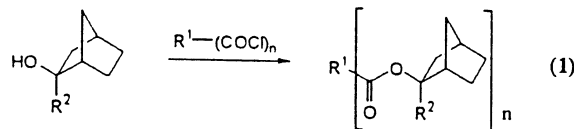
第 1 步驟



第 2 步驟



第 3 步驟



式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ 及 n 具有與上記內容相同之定義，並省略 $\text{R}^3 \sim \text{R}^{12}$ 及 n 之標示。

第 1 步驟係為對二環 [2 . 2 . 1] 戊烷 - 2 - 基及

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
本頁)

訂
線

五、發明說明(16)

其衍生物之羰基進行親核附加反應，以得 e n d o - 型醇之階段。本階段之具體例如，例如格利雅反應、使用有機鋰化合物之反應等，但並不限定於此。反應可於公知條件下簡單進行，較佳為，於四氫呋喃、二乙醚等溶媒中，將原料之酮化合物、鹵化烷酯或鹵化芳酯，與作為 M 金屬之鎂、鋰等混合，必要時可以加熱或冷卻等方式進行。

又，此階段中，僅可製得 e n d o - 型醇，欲製得本發明之具有 e x o - 型酯之 e x o - 型醇時，必須再進行以下之異構化步驟。

第 2 步驟，係將前一階段所製得之 e n d o - 型醇變換為 e x o - 型醇之階段。本階段之具體例，例如於 (i) 使用酸 H X 進行立體反轉之取代反應後，進行鹼加水分解反應或鹼加溶媒分解反應，(i i) 脫水，於所生成之烯烴中添加酸 H X 後，進行鹼加水分解或鹼加溶媒分解，(i i i) 脫水，將所生成之烯烴環氧化後，將環氧基進行還原式開環等，但並不限定於此些方法。反應可於公知之條件下進行。酸 H X 之具體例如氯化氫酸、鹽酸、溴氫酸、碘氫酸、硫酸等無機酸，蟻酸、醋酸、丙烯酸、安息香酸、氯蟻酸、氯醋酸、二氯醋酸、三氯醋酸、氟醋酸、二氟醋酸、三氟醋酸、3, 3, 3 - 三氟丙酸等有機酸，但並不僅限定於此。鹼性 O H - 之具體例，如氫氧化鈉、氫氧化鋰、氫氧化鉀、碳酸鋰、碳酸甲等無機酸鹽，鈉甲氧化物、鈉乙氧化物、鋰甲氧化物、鋰乙氧化物、鋰 t - 丁氧化物、鉀 t e r t - 丁氧化物等烷氧化物，二乙胺、

五、發明說明 (17)

三乙胺、三-n-丁胺、二甲基苯胺等有機鹼，但並不限定於此。氧化劑〔O〕之具體例如，過蟻酸、過醋酸、三氟過醋酸、m-氨基過安息香酸等過酸、過氧化氫、二甲基二羥基矽、tert-丁基氫過氧化物等過氧化物，但並不限定於此。又，使用上記氧化劑進行反應時，可使用金屬鹽類以作為觸媒之方式共存。還原劑〔H〕之具體例如，硼、烷基硼、二烷基硼、二烷基矽、三烷基矽、氫化鈉、氫化鋰、氫化鉀、氫化鈣等金屬氫化物，氫化硼鋰、氫化硼鈉、氫化硼鈣、氫化鋁鋰、氫化鋁鈉等錯合物氫化鹽，鋰三甲氧基鋁氫化物、鋰二甲氧基鋁氫化物、鋰-tert-丁氧基鋁氫化物、RED-AL、鈉三甲氧基硼氫化物等烷氧基錯氫化鹽，鋰三乙基硼氫化物、K-Selectride、L-Selectride等鋁錯氫化鹽等，但並不限定於此。

第3步驟，係將exo-型醇進行酯化。反應可於公知之條件下容易進行，較佳係於二氯甲烷等溶媒中，將原料之exo-型醇與，另外製得之羧酸鹵化物、三乙胺等鹼依序或同時加入，必要時可進行冷卻等步驟。

又，第3步驟中，可將 $R^1 - (COCl)_n$ 以於脫水劑之存在下對 $R^1 - (COCl)_n$ 進行反應之方式替代，此時，脫水劑例如可使用二環己基羧亞胺等。

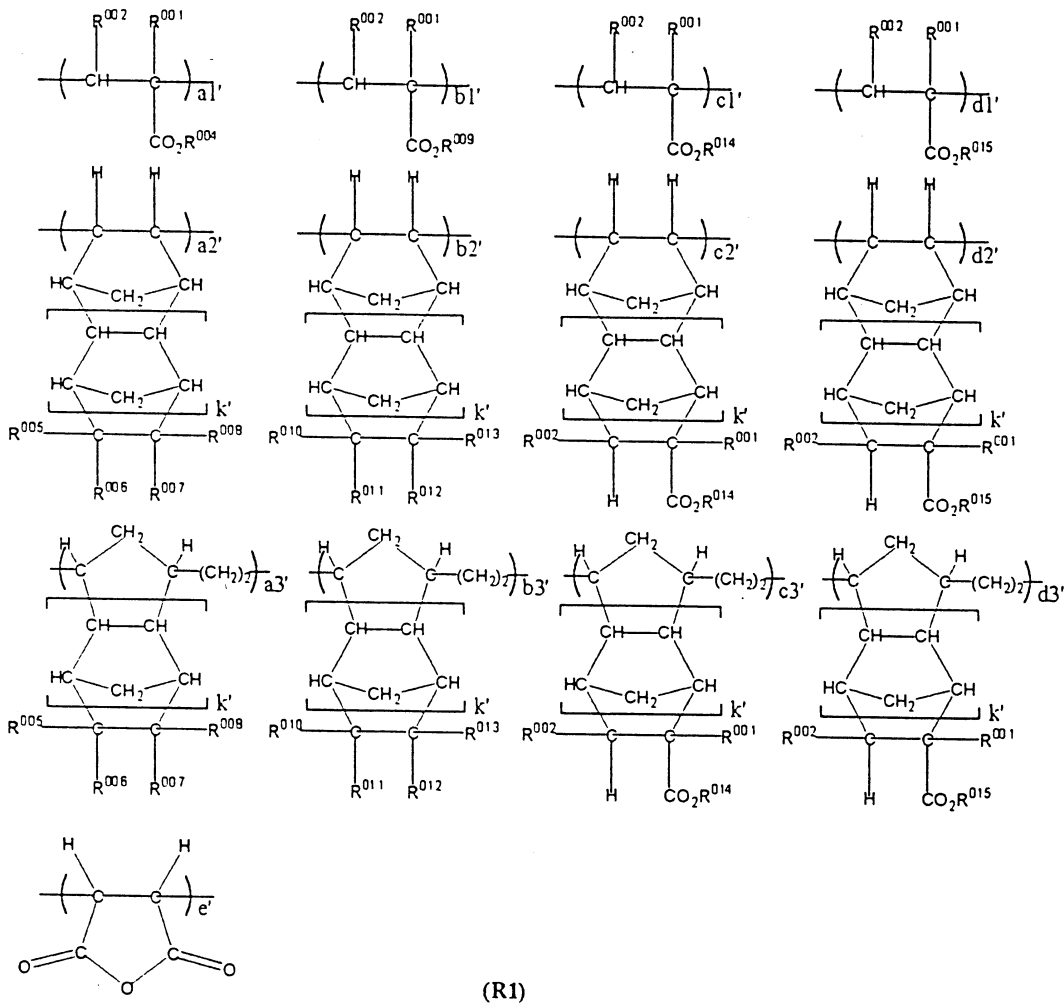
本發明之光阻材料，因含有上記式(1)所示之酯化合物，故可用於正型、負型、正-負型兼具等型，特別是增強化學性之光阻材料，又以作為增強化學性之正型光阻

五、發明說明 (18)

材料為佳。

此時，本發明之光阻材料，除上記式 (1) 之酯化合物以外，可再含有基礎樹脂，可感應高能量線或電子線而產生酸之化合物，有機溶劑等皆可。

本發明所使用之基礎樹脂之具體例，例如具有下式 (R 1) 及 / 或下式 (R 2) 所示單位之重量平均分子量 1,000 至 500,000，較佳為 5,000 至 100,000 之高分子化合物。



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)

訂線

五、發明說明(21)

碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基；碳數 2 至 15 之含具有 $-CO_2-$ 一部分構造之 1 價烴基之具體例如 2-二氧五環烷-3-基氧羰基、4,4-二甲基-2-二氧五環烷-3-基氧羰基、4-甲基-2-氧代噁烷-4-基氧羰基、2-氧代-1,3-二氧五環烷-4-基甲基氧羰基、5-甲基-2-二氧五環烷-5-基氧羰基等；碳數 1~15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基之具體例示如 R^{003} 所示例示之相同取代基；

$R^{010} \sim R^{013}$ 可相互形成環，此時 $R^{010} \sim R^{013}$ 中至少 1 個為碳數 1 至 15 之含有 $-CO_2-$ 一部分構造之 2 價烴基，其他為各自獨立之單鍵或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基；碳數 1 至 15 之含有 $-CO_2-$ 一部分構造之 2 價烴基之具體例如 1-氧代-2-噁丙烷-1,3-二基、1,3-二氧代-2-噁丙烷-1,3-二基、1-氧代-2-噁丁烷-1,4-二基、1,3-二氧代-2-噁丁烷-1,4-二基等、及由上記含有 $-CO_2-$ 一部分構造之 1 價烴基中所例示之取代基中去除 1 個氫原子後所得之取代基等；碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基之具體例示如 R^{003} 所示之例示去除 1 個氫原子後所得之取代基等。

R^{014} 為碳數 7 至 15 之多環式烴基或含多環式烴基之烷基，具體之例如降冰片烷基、二環〔3.3.1〕壬基、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基、降冰片烷基甲基、金剛烷基甲

(請先閱讀背面之注意事項再
裝本頁)

裝

訂

線

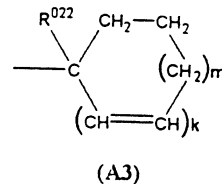
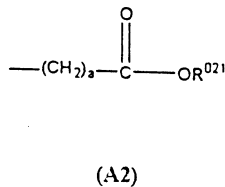
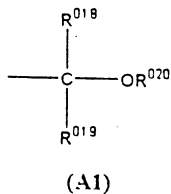
五、發明說明(22)

基等；

R^{015} 為酸不穩定基； R^{017} 為碳數 1 ~ 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基、環戊基、環己基、環戊甲基、環戊乙基、環己甲基、環己乙基等。

k' 為 0 或 1。 a_1' 、 a_2' 、 a_3' 、 b_1' 、 b_2' 、 b_3' 、 c_1' 、 c_2' 、 c_3' 、 d_1' 、 d_2' 、 d_3' 、 e' 為 0 以上 1 以下之數，且滿足 $a_1' + a_2' + a_3' + b_1' + b_2' + b_3' + c_1' + c_2' + c_3' + d_1' + d_2' + d_3' + e' = 1$ 之條件。 f' 、 g' 、 h' 、 i' 、 j' 為 0 以上 1 以下之數，且滿足 $f' + g' + h' + i' + j' = 1$ 之數。

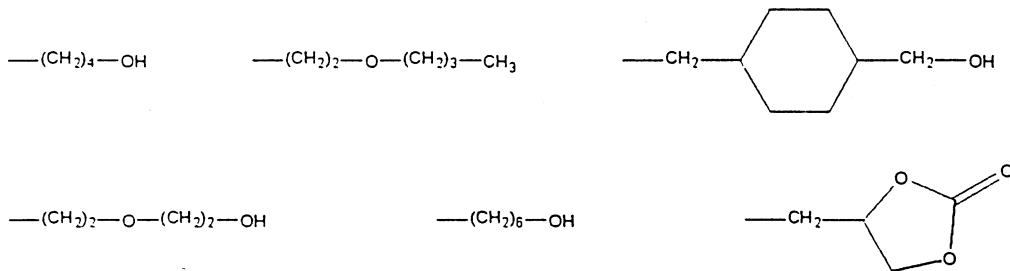
R^{015} 之酸不穩定基之具體例如下式 (A1) 至 (A3) 所示取代基、碳數 4 至 20、較佳為碳數 4 至 15 之三級烷基、各烷基為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之噁烷基等。



式中， R^{018} 、 R^{019} 為氫原子或碳數 1 至 18、較佳為 1 至 10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，其具體例如

五、發明說明 (23)

甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、n-辛基等； R^{020} 為碳數 1 至 18、較佳為 1 至 10 之可具有氧原子等雜原子之 1 價烴基、直鏈狀支鏈狀或環狀之烷基，且其中部分之氫原子可被烴基、烷氧基、噁基、胺基、烷胺基所取代者，其具體例如下示經取代之烷基等。



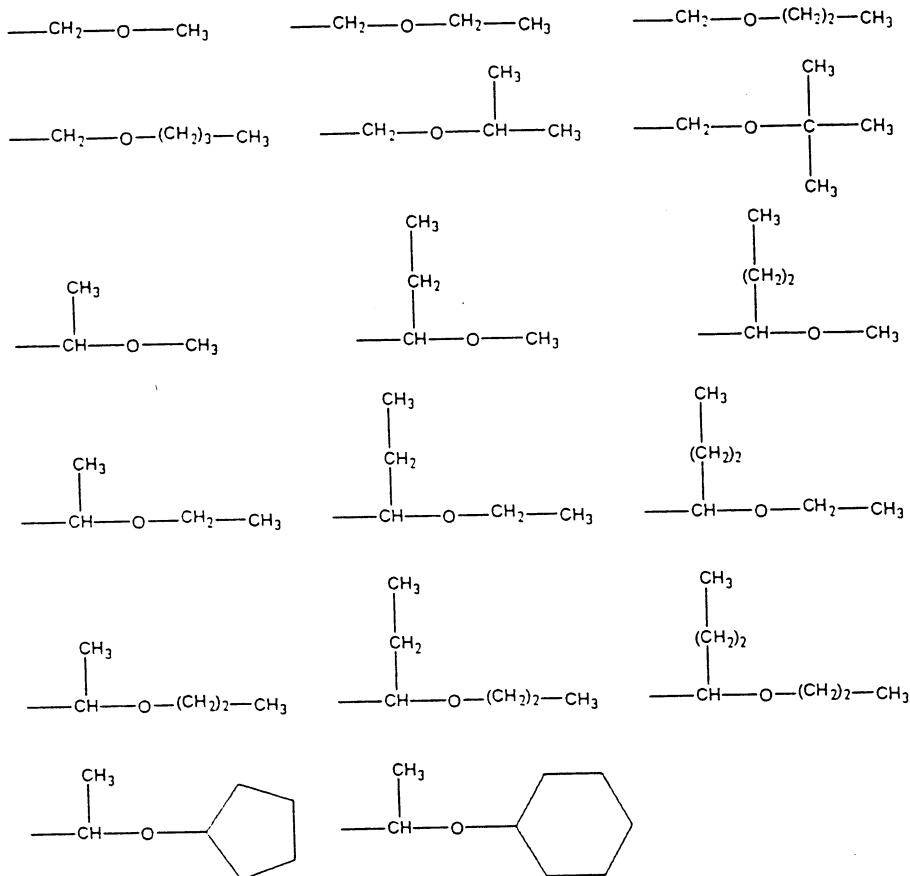
R^{018} 與 R^{019} 、 R^{018} 與 R^{020} 、 R^{019} 與 R^{020} 可形成環，形成環時， R^{018} 、 R^{019} 、 R^{020} 各自為碳數 1 至 18、較佳為 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。

R^{021} 為碳數 4 至 20、較佳為 4 至 15 之三級烷基、各烷基為碳數 1 至 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 至 20 之噁烷基或上記式 (A 1) 所示取代基、三級烷基之具體例如 tert-丁基、tert-戊基、1,1-二乙基丙基、1-乙基環戊基、1-丁基環戊基、1-乙基環己基、1-丁基環己基、1-乙基-2-環戊烯基、1-乙基-2-環己烯基、2-甲基-2-金剛烷基等。三烷基矽烷基之具體例如三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、二甲基-tert-丁基矽烷基等。噁烷基之具體例如 3-氧代環己基、4-甲基-2-氧代噁烷-4-基、5-甲基-5-二氧五環烷-4-基等。a 為 0 至 6 之整數。

五、發明說明 (24)

R^{022} 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基或可被碳數 6 至 20 所取代之芳基，直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基之具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、正-己基、環戊基、環己基、環戊甲基、環戊乙基、環己甲基、環己乙基等。可被取代之芳基之具體例示如苯基、甲苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基等。k 為 0 或 1，m 為 0、1、2、3 中之任一數目，且滿足 $2k + m = 2$ 或 3 之數目。

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



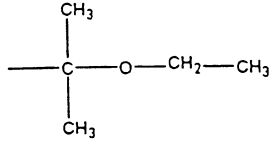
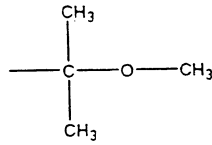
(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

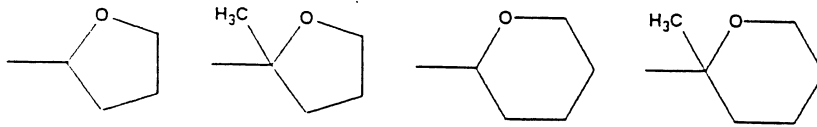
訂

線

五、發明說明 (25)



上記式 (A 1) 所示酸不穩定基中之環狀取代基之具體例如下記之取代基。



上記式 (A 2) 所示酸不穩定基中之具體例如

t e r t - 丁氧羰基、t e r t - 丁氧羰甲基、t e r t - 戊氧羰基、t e r t - 戊氧羰甲基、1, 1 - 二乙基丙氧羰基、1, 1 - 二乙基丙氧羰甲基、1 - 乙基環戊基氧羰基、1 - 乙基環戊基氧羰甲基、1 - 乙基 - 2 - 環戊烯氧羰基、1 - 乙基 - 2 - 環戊烯氧羰甲基、2 - 四氫吡喃氧羰基、2 - 四氫吡喃氧羰甲基等。

上記式 (A 3) 所示酸不穩定基之具體例示如 1 - 甲己環戊基、1 - 乙基環戊基、1 - n - 丙基環戊基、1 - 異丙基環戊基、1 - n - 丁基環戊基、1 - s e c - 丁基環戊基、1 - 甲基環己基、1 - 乙基環己基、3 - 甲基 - 1 - 環戊烯 - 3 - 基、3 - 乙基 - 1 - 環戊烯 - 3 - 基、3 - 甲基 - 1 - 環己烯 - 3 - 基、3 - 乙基 - 1 - 環己烯

五、發明說明(26)

- 3 - 基等。

基礎樹脂之重量平均分子量為 1,000 ~ 500,000, 較佳為 3,000 ~ 100,000。超過此範圍時，其蝕刻耐性將極度降低，而在不能確保曝光前後之溶解速度差之下會有造成解像度降低之問題產生。

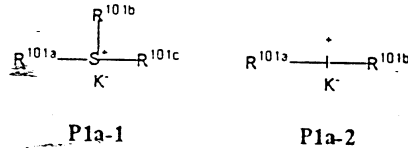
又，若將基礎樹脂之適當添加量範圍設定為 100 份（重量份，以下同）時，添加於本發明光阻材料之式（1）之酯化合物添加量為 1 ~ 50 份，較佳為 1 ~ 40 份，更佳為 1 ~ 30 份。基礎樹脂之添加量若超過上述範圍時，酯化合物會有未能充分發揮效果之情形產生，低於上述範圍時，會使圖型之膜產生衰減而造成解像度降低。又，基礎樹脂可添加 1 種或 2 種以上，使用多數基礎樹脂時可藉此調整光阻材料之性能。

本發明所使用之可感應高能量線或電子線以產生酸之化合物（以下簡稱酸產生劑），例如，

- i、 下記式（P1a-1）、（P1a-2）或（p1b）之鎊鹽，
- ii、 下記式（P2）之二偶氮甲烷衍生物，
- iii、 下記式（P3）之乙二醇衍生物，
- iv、 下記式（P4）雙磺酸衍生物，
- v、 下記式（P5）之 N-羥亞胺化合物之磺酸酯，
- vi、 β -酮磺酸衍生物，
- vii、 二磺酸衍生物，

五、發明說明(27)

- viii、 硝基苄基磺酸酯衍生物，
 ix、 磺酸酯衍生物
 等。



(式中， R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} 各自為碳數1至12之直鏈狀、支鏈狀、環狀烷基、烯基、氧代烷基或氧代烯基，碳數6至20之芳基，或碳數7至12之芳烷基或芳氧代烷基等，此些基團中之部份或全部氫原子可被烷氧基等所取代。又， R^{101b} 與 R^{101c} 可形成環，形成環時， R^{101b} 、 R^{101c} 各自為碳數1至6之伸烷基。 K^- 為非親核性對向離子)。

上記 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} 其相互間可為相同或不同基團，具體例中，烷基例如甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、環丙甲基、4-甲基環己基、環己甲基、降冰片烷基、金剛烷基等。烯基例如乙烯基、芳基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。氧代烷基例如2-氧代環戊基、2-氧代環己基等、2-氧代丙基、2-環戊基-2-氧代乙基、2-環己基-2-氧代乙基、2-(4-甲基環己基)-2-氧代乙基等。芳基例如苯基、萘基等或

p-甲氧基苯基、*m*-甲氧基苯基、*o*-甲氧基苯基、乙氧基苯基、*p*-

(請先閱讀背面之注意事項再
 本頁)

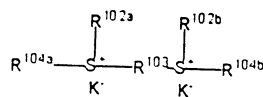
裝

訂

線

五、發明說明(28)

t e r t - 丁氧基苯基、m - t e r t - 丁氧基等烷氧基苯基，2 - 甲基苯基、3 - 甲基苯基、4 - 甲基苯基、乙基苯基、4 - t e r t - 丁基苯基、4 - 丁基苯基、二甲基苯基等烷苯基，甲基萘基、乙基萘基等烷基萘基，甲氧基萘基、乙氧基萘基等烷氧基萘基，二甲基萘基、二乙基萘基等二烷基萘基，二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷基萘基。芳烷基例如苄基、苯基乙基、苯乙基等。芳氧烷基例如 2 - 苯基 - 2 - 氧乙基、2 - (1 - 萘基) - 2 - 氧乙基、2 - (2 - 萘基) - 2 - 氧乙基等 2 - 芳基 - 2 - 氧乙基等。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，三氟甲基酯、1, 1, 1 - 三氟乙烷磺化物、對甲苯磺醯酯、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，甲磺醯酯、丁烷磺酸酯等烷基磺酸酯等。



P1b

(式中，R^{102a}、R^{102b} 各自為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基；R¹⁰³ 為碳數 1 至 10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基；R^{104a}、R^{104b} 各自為碳數 3 至 7 之伸烷基。K⁻ 為非親核性對向離子)。

上記 R^{102a}、R^{102b} 之具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n - 丁基、s e c - 丁基、t e r t - 丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環丙甲基、

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

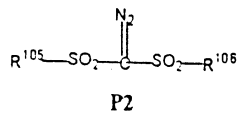
裝

訂

線

五、發明說明 (29)

4 - 甲基環己基、環己基甲基等。R¹⁰³之具體例如伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、1,4-環伸己基、1,2-環伸己基、1,3-環伸己基、1,4-環伸辛基、1,4-環己伸二甲基等。R^{104a}、R^{104b}之具體例如2-氧代丙基、2-氧代環戊基、2-氧代環己基、2-氧代環庚基等。K⁻與式(P1a-1)及(P1a-2)所說明之內容相同。



(式中，R¹⁰⁵、R¹⁰⁶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20之芳基或鹵化芳基或碳數7至12之芳烷基。)

上記R¹⁰⁵、R¹⁰⁶之烷基例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、降冰片烷基、金剛烷基等；鹵化烷基例如三氟甲基、1,1,1-三氟乙基、1,1,1-三氯乙基、九氟丁基等；芳基例如苯基、p-甲氧苯基、m-甲氧苯基、o-甲氧苯基、乙氧苯基、p-tert-丁氧苯基、m-tert-丁氧苯基等烷氧苯基；2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-tert-丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等烷基苯基；鹵化芳基之氟苯基

(請先閱讀背面之注意事項再
裝
本頁)

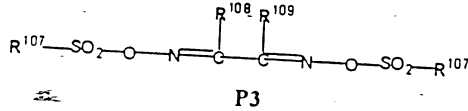
裝

訂

線

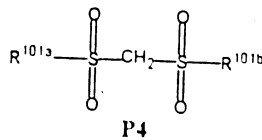
五、發明說明 (30)

、氯苯基、1, 2, 3, 4, 5-五氟苯基等；芳烷基例如苄基、苯乙基等。

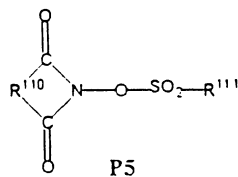


(式中， R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} 為碳數 1 至 12 之直鏈狀、支鏈狀、環狀烷基或鹵化烷基，碳數 6 至 20 之芳基或鹵化芳基或碳數 7 至 12 之芳烷基。 R^{108} 、 R^{109} 可相互鍵結形成環，形成環狀構造時， R^{108} 、 R^{109} 各自為碳數 1 至 6 之直鏈狀、支鏈狀之伸烷基。)

R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} 之烷基、鹵化烷基、芳基、鹵化芳基、芳烷基之例示與 R^{105} 、 R^{106} 之說明內容相同；又， R^{108} 、 R^{109} 之伸烷基則如伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基等。



(式中， R^{101a} 、 R^{101b} 之內容則與上記內容相同。)



(式中， R^{110} 為碳數 6 至 10 之伸芳基、碳數 1 至

五、發明說明 (31)

6 之伸烷基或碳數 2 至 6 之伸烯基，此些取代基之部份或全部氫原子可再被碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀之烷基或烷氧基、硝基、乙醯基或苯基所取代； R^{111} 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或經取代之烷基、烯基或烷氧烷基、苯基、或萘基，此些取代基之部份或全部氫原子可再被碳數 1 至 4 之烷基或烷氧基；碳數 1 至 4 之烷基、烷氧基、硝基、乙醯基或苯基所取代之苯基；碳數 3 至 5 之雜芳基；或氯原子、氟原子所取代亦可。)

R^{110} 之伸芳基例如 1, 2 - 伸苯基、1, 8 - 伸萘基等；伸烷基例如伸甲基、1, 2 - 伸乙基、1, 3 - 伸丙基、1, 4 - 伸丁基、1 - 苯基 - 1, 2 - 伸乙基、降冰片烷 - 2, 3 - 二基等；伸烯基例如 1, 2 - 伸乙烯基、1 - 苯基 - 1, 2 - 伸乙烯基、5 - 降冰片烷 - 2, 3 - 二基等。 R^{111} 之烷基則與 $R^{101a} \sim R^{101c}$ 之內容相同，烯基例如乙烯基、1 - 丙烯基、烯丙基、1 - 丁烯基、3 - 丁烯基、異丁烯基、1 - 戊烯基、3 - 戊烯基、4 - 戊烯基、二甲基烯丙基、1 - 己烯基、3 - 己烯基、5 - 己烯基、1 - 庚烯基、3 - 庚烯基、6 - 庚烯基、7 - 辛烯基等，烷氧烷基例如、甲氧甲基、乙氧甲基、丙氧甲基、丁氧甲基、戊氧甲基、己氧甲基、庚氧甲基、甲氧乙基、乙氧乙基、丙氧乙基、丁氧乙基、戊氧乙基、己氧乙基、甲氧丙基、乙氧丙基、丙氧丙基、甲氧丁基、乙氧丁基、丙氧丁基、甲氧戊基、乙氧戊基、甲氧己基、甲氧庚基等。

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(32)

又，可再被碳數 1 至 4 之烷基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基等，碳數 1 至 4 之烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、n-丁氧基、異丁氧基、tert-丁氧基等；碳數 1 至 4 之烷基、烷氧基、硝基、乙醯基或苯基所取代之苯基，例如苯基、甲苯基、p-tert-丁氧苯基、p-乙醯苯基、p-硝基苯基等；碳數 3 至 5 之雜芳基例如吡啶基、呋喃基等。

具體而言，例如三氟甲烷磺酸二苯基碘鎘、三氟甲烷磺酸(p-tert-丁氧苯基)苯基碘鎘、p-甲苯磺酸二苯基碘鎘、p-甲苯磺酸(p-tert-丁氧苯基)苯基碘鎘、三氟甲烷磺酸三苯基鎘、三氟甲烷磺酸(p-tert-丁氧苯基)二苯基鎘、三氟甲烷磺酸雙(p-tert-丁氧苯基)苯基鎘、三氟甲烷磺酸三(p-tert-丁氧苯基)鎘、p-甲苯磺酸三苯基鎘、p-甲苯磺酸(p-tert-丁氧苯基)二苯基鎘、p-甲苯磺酸雙(p-tert-丁氧苯基)苯基鎘、p-甲苯磺酸三(p-tert-丁氧苯基)鎘、九氟丁烷磺酸三苯基鎘、丁烷磺酸三苯基鎘、三氟甲烷磺酸三甲基鎘、p-甲苯磺酸三甲基鎘、三氟甲烷磺酸環己甲基(2-羰環己基)鎘、p-甲苯磺酸環己甲基(2-氧環己基)鎘、三氟甲烷磺酸二甲基苯基鎘、p-甲苯磺酸二甲基苯基鎘、三氟甲烷磺酸二環己基苯基鎘、p-甲苯磺酸二環己基苯基鎘、三氟甲烷磺酸三萘基鎘、三氟甲烷磺酸環己甲基(

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(33)

2-羰環己基)銦、三氟甲烷磺酸(2-降冰片烷基)甲基(2-羰環己基)銦、乙烯雙[甲基(2-羰環戊基)銦三氟甲烷磺酸酯]、1,2'-萘基羰甲基四氫硫鹽三聚物等銦鹽、雙(苯磺醯基)二偶氮甲烷、雙(p-甲苯磺醯基)二偶氮甲烷、雙(二甲苯磺醯基)二偶氮甲烷、雙(環己磺醯基)二偶氮甲烷、雙(環戊磺醯基)二偶氮甲烷、雙(n-丁基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(異丁基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(sec-丁基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(n-丙基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(異丙基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(tert-丁基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(n-戊基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(異戊基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(sec-戊基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(tert-戊基磺醯基)二偶氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(tert-丁基磺醯基)二偶氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(tert-戊基磺醯基)二偶氮甲烷、1-tert-戊基磺醯基-1-(tert-丁基磺醯基)二偶氮甲烷等二偶氮甲烷衍生物。雙-o-(p-甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二醇、雙-o-(p-甲苯磺醯基)- α -二苯基乙二醇、雙-o-(p-甲苯磺醯基)- α -二環己基乙二醇、雙-o-(p-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-丁基磺醯基)- α -二甲基乙二醇、雙-o-(n-丁基磺醯基)- α -二乙基乙二醇、雙-o-(n-丁

(請先閱讀背面之注意事項再
裝
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(34)

磺醯基) - α - 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) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (三氟甲烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (1, 1, 1 - 三氟乙烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (tert - 丁烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (全氟辛烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (環己烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (p - 氟基苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (p - tert - 丁基苯磺醯) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (二甲苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (苧烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟衍生物；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) 丙烷、2 - 異丙基磺醯基 - 2 - (p - 甲苯磺醯基) 丙烷等 β - 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 - 甲苯磺醯氧基) 苯等磺酸酯衍生物。N - 羥基琥珀亞胺甲烷磺酸酯、N - 羥基琥珀

五、發明說明(35)

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

(請先閱讀背面之注意事項再
裝
本頁)

訂

線

五、發明說明(36)

—丁氧苯基)銹、三氟甲烷磺酸三萘基銹、三氟甲烷磺酸環己基甲基(2-羰環己基)銹、三氟甲烷磺酸(2-降冰片烷基)甲基(2-羰環己基)銹、1,2'-萘羧甲基四氫硫苯基三聚物等銹鹽；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(tert-丁基磺醯基)二偶氮甲烷等二偶氮甲烷衍生物；雙-o-(p-甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(n-丁烷磺醯基)- α -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N-羥基琥珀亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀亞胺1-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀亞胺2-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀亞胺1-戊烷磺酸酯、N-羥基琥珀亞胺p-甲苯磺酸酯、N-羥基萘亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基萘亞胺苯磺酸酯等N-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。銹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，對基礎樹脂100份(重量份，以下相同)較佳為0.1~15份，更佳為0.5~8

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(37)

份。酸產生劑之添加量若低於上記範圍時會有低感度之情形產生，高於上述範圍時會因透過率降低而使解像度降低，而使低分子成份過剩造成耐熱性降低。

本發明所使用之有機溶劑，只要是可溶解基礎樹脂、酸產生劑及其他添加劑等之有機溶媒皆可以使用。此有機溶劑例如，環己酮、甲基-2-n-戊酮等酮類；3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇類；丙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚等醚類；丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、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份為200~1,000份，又以400~800份為更佳。

本發明之光阻材料，除上記之式(1)之酯化合物以外，可再添加其他之溶解控制劑。溶解控制劑可具有各種不同之性質，一般為平均分子量100~1,000，更

(請先閱讀背面之注意事項再
裝
本頁)

裝

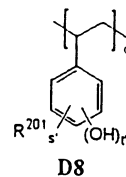
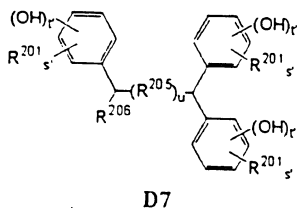
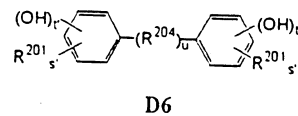
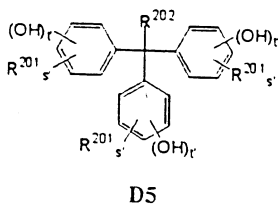
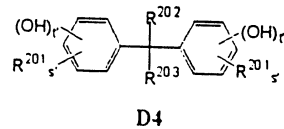
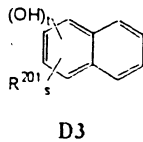
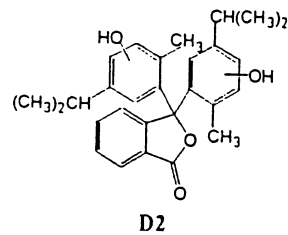
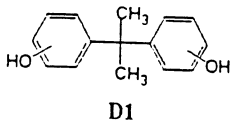
訂

線

五、發明說明 (38)

佳為 150 ~ 800 且分子內具有 2 個以上苯酚性羥基或 1 個以上之羧基之化合物，且該苯酚性羥基或該羧基之 0 ~ 100 莫耳%，較佳為 80 ~ 100 莫耳% 之比例受酸不穩定基所取代的化合物。

此時，具有 2 個以上苯酚性羥基之化合物或具有 1 個以上羧基之化合物，例如下式 (D 1) ~ (D 1 4) 所示化合物。



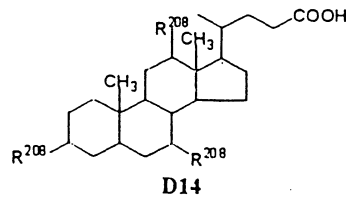
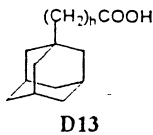
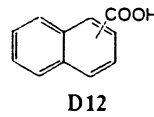
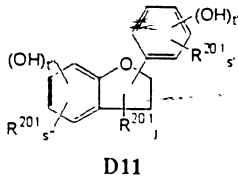
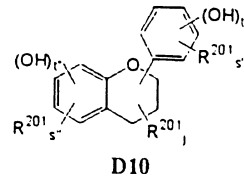
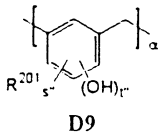
(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)



(式中， R^{201} 、 R^{202} 各自為氫原子、或碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀烷基或烯基； R^{203} 為氫原子、碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀烷基或碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀烯基、或 $-(R^{207})_hCOOH$ ； R^{204} 為 $-(CH_2)_i-$ ($i = 2 \sim 10$)、碳數 6 ~ 10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫原子； R^{205} 為碳數 1 ~ 10 之伸烷基、碳數 6 ~ 10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫原子； R^{206} 為氫原子、碳數 1 至 8 之直鏈狀或支鏈狀烷基、烯基、或各自受烴基所取代之苯基或萘基； R^{207} 為碳數 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀伸烷基； R^{208} 為氫原子或烴基； j 為 0 至 5 之整數； u 、 h 為 0 或 1； s 、 t 、 s' 、 t' 、 s'' 、 t'' 為各自滿足 $s + t = 8$ 、 $s' + t' = 5$ 、 $s'' + t'' = 4$ ，且各苯酚骨

(請先閱讀背面之注意事項再
裝
本頁)

訂

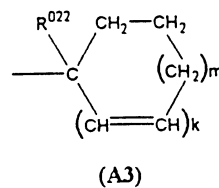
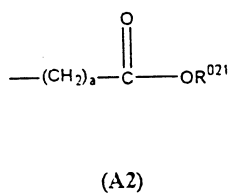
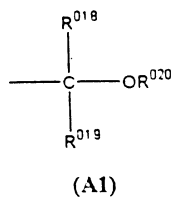
線

五、發明說明(40)

架中至少具有一個羥基之數； α 為式 (D 8)、(D 9) 之化合物之分子量為 100 ~ 1,000 之數。

上記式中， R^{201} 、 R^{202} 例如氫原子、甲基、乙基、丁基、丙基、乙烯基、環己基； R^{203} 、則例如與 R^{201} 、 R^{202} 為相同之化合物，或 $-COOH$ 、 $-CH_2COOH$ ； R^{204} 例如伸乙基、伸苯基、羰基、磺醯基、氧原子、硫原子等； R^{205} 例如伸甲基、或與 R^{204} 為相同之化合物； R^{206} 例如氫原子、甲基、乙基、丁基、丙基、乙烯基、環己基、各自受羥基取代之苯基、萘基等。

其中，溶解控制劑之酸不穩定基例如下記式 (A 1) ~ (A 3) 所示之取代基、碳數 4 ~ 20 之三級烷基、各烷基之碳數為 1 ~ 6 之三烷基矽烷基、碳數 4 ~ 20 之氧代烷基等。



其中， $R^{018} \sim R^{022}$ 及 a 、 k 、 m 具有與上記相同之定義。

上述溶解控制劑之配合量，以對基礎樹脂 100 份為 0 ~ 50 份，較佳為 5 ~ 50 份，更佳為 10 ~ 30 份，其可單獨或 2 種以上混合使用。配合量未達 5 份時解像性會有未能提昇之情形，超過 50 份時，會使圖型之膜產生衰減，而有使解像度降低之情形。

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
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(41)

又，上記溶解控制劑中，對具有苯酚性羥基或羧基之化合物，可以添加作為有機化學試劑之酸不穩定基予以合成。

此外，本發明之光阻材料可再添加鹼性化合物。

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。添加此一鹼性化合物可抑制光阻膜中酸之擴散速度而使解像度提高，進而抑制曝光後之感度變化，降低基板或環境之依存性，而提昇曝光寬容度或圖型之外觀等。

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

具體而言，第1級脂肪族胺例如尿素、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、亞甲基二胺、亞乙基二胺、四乙烯基戊胺等；第2級脂肪族胺類例如，二甲基胺、二乙基胺、二-n-丙基胺、二異丙基胺、二-n-丁基胺、二異丁基胺、二-sec-丁基胺、二戊基胺、二環戊基胺、二己基胺、二環己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、二月桂基胺、二鯨

五、發明說明(42)

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、三茂基胺、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、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）、吡啶衍生物、呋喃衍生物、吡咯啉

（請先閱讀背面之注意事項再
裝
本頁）

訂

線

五、發明說明(43)

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-(1-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、吡啶啉衍生物、吡啶烷衍生物、哌啶衍生物、哌嗪衍生物、嗎啉衍生物、吡啶啉衍生物、異吡啶啉衍生物、1H-吡啶啉衍生物、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、噁啉衍生物、喹啶啉衍生物、喹啶啉衍生物、酞嗪衍生物、嘧啶衍生物、嘧啶衍生物、吡啶啉衍生物、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、甘氨酸、白氨酸、白氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、蘇氨酸、賴氨酸、3-氨基吡啶-2-羧酸、甲氧基丙氨基)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

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

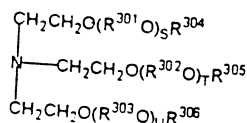
訂

線

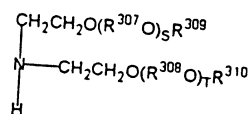
五、發明說明(44)

吡啶鎊等；具有羥基之含氮化合物，具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物等例如，2-羥基吡啶、氨基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吡啶甲醇氮化物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三丙醇胺、2,2'-亞氨基二乙醇、2-氨基乙醇、3-氨基-1-丙醇、4-氨基-1-丁醇、4-(2-羥乙基)嗎啉、2-(2-羥乙基)吡啶、1-(2-羥乙基)哌嗪、1-[2-(2-羥乙氧基)乙基]哌嗪、哌嗪乙醇、1-(2-羥乙基)吡咯烷、1-(2-羥乙基)-2-吡咯烷酮、3-吡咯烷酮基-1,2-丙二醇、3-吡咯烷酮基-1,2-丙二醇、8-羥久洛尼啶、3-吡啶醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡啶乙醇、1-氮雜環丙烷乙醇、N-(2-羥乙基)脒醯亞胺、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、丙醯胺、戊醯胺等。亞胺衍生物則例如酞醯亞胺、琥珀醯醇亞胺、馬來亞胺等。

又，可再添加式(B1)及(B2)所示鹼性化合物。



B1



B2

五、發明說明(45)

(式中, R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{307} 、 R^{308} 各自獨立為直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳數 1 ~ 20 之伸烷基、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{309} 、 R^{310} 為氫原子、碳數 1 ~ 20 之烷基或氨基, R^{304} 與 R^{305} 、 R^{305} 與 R^{306} 、 R^{304} 與 R^{306} 、 R^{304} 與 R^{305} 與 R^{306} 、 R^{309} 與 R^{310} 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, R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{309} 、 R^{310} 不含氫原子)。

其中, R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{307} 、 R^{308} 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, R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{309} 、 R^{310} 之烷基例如, 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、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、n-戊基、異戊基、己基、壬基、癸基、月桂烷基、十三烷基、環戊基、環己基等。

又, R^{304} 與 R^{305} 、 R^{304} 與 R^{306} 、 R^{305} 與 R^{306} 、 R^{304} 與 R^{305} 與 R^{306} 、 R^{309} 與 R^{310} 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

(請先閱讀背面之注意事項再
裝
本頁)

訂

線

五、發明說明(46)

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(B1)、(B2)之化合物其具體例如，反{2-(甲氧甲氧基)乙基}胺、反{2-(甲氧乙氧基)乙基}胺、反{2-[(2-(甲氧乙氧基)甲氧基)乙基]胺}胺、反{2-(2-甲氧乙氧基)乙基}胺、反{2-(1-甲氧乙氧基)乙基}胺、反{2-(1-乙氧乙氧基)乙基}胺、反{2-(1-乙氧丙氧基)乙基}胺、反{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-氮雜-18-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、醯胺衍生物、亞胺衍生物、反{2-(甲氧甲氧基)乙基}胺、反{(2-(2-甲氧乙氧基)乙基)胺}胺、反{2-[(2-甲氧乙氧基)甲基]乙基}胺、1-氮雜-15-冠-5等為佳。

上記鹼性化合物之配合量以對酸產生劑1份為

五、發明說明 (47)

0 . 0 0 1 ~ 1 0 份，較佳為 0 . 0 1 ~ 1 份。添加量未達 0 . 0 0 1 份時添加劑之效果未能充分發揮，超過 1 0 份時解像度或感度會降低。

又，本發明之光阻材料，可再添加分子內具有 $\equiv C - C O O H$ 基之化合物。

分子內具有 $\equiv C - C O O H$ 基之化合物，例如可使用由下記 I 群及 I I 群中所選出之 1 種或 2 種以上之化合物，但並不限定於此些物質。添加本成份後，可提高光阻之 P E D 安定性，並可改善氮化膜基板上之邊緣捲曲等問題。

〔 I 群 〕

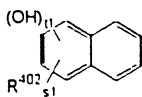
下記式 (A 1) ~ (A 1 0) 所示化合物中苯酚性羥基中氫原子之一部份或全部受 $- R^{401} -$

$C O O H$ (R^{401} 為碳數 1 ~ 1 0 之直鏈狀或支鏈狀伸烷基) 所取代，且分子中苯酚性羥基 (C) 與 $\equiv - C O O H$ 所示基團 (D) 之莫耳比 $C / (C + D) = 0 . 1 \sim$

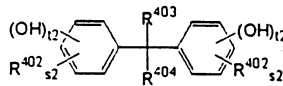
1 . 0 之化合物。

〔 I I 群 〕

下記式 (A 1 1) ~ (A 1 5) 所示之化合物。

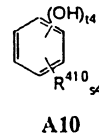
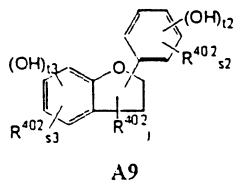
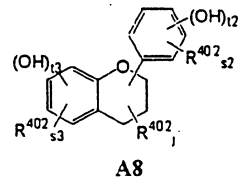
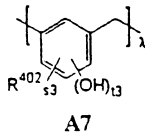
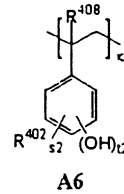
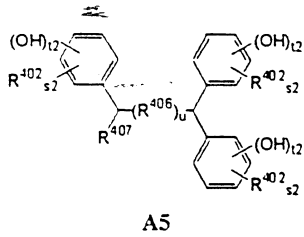
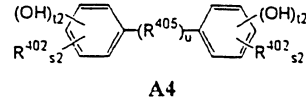
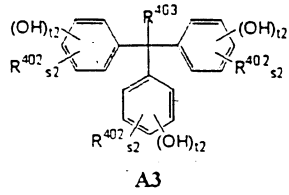


A1



A2

五、發明說明 (48)



(其中， R^{408} 為氫原子或甲基， R^{402} 、 R^{403} 各自為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈烷基或烯基， R^{404} 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈烷基或烯基，或 $-(R^{409})_h-COOR'$ 基 (R' 為氫原子或 $-R^{409}-COOH$)； R^{405} 為 $-(CH_2)_i-$ ($i = 2 \sim 10$)，碳數 6 ~ 10 之伸芳基、羰基、磺酸基、氧原子或硫原子， R^{406} 為碳數 1 ~ 10 之伸烷基、碳數 6 ~ 10 之伸芳基、羰基、磺醯基、氧原子或硫原子， R^{407} 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈烷基、烯基、各自受

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

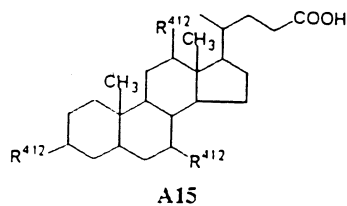
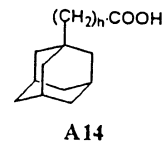
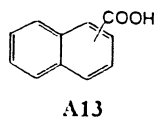
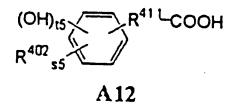
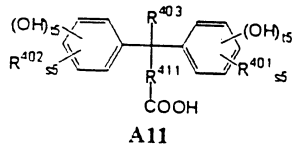
(請先閱讀背面之注意事項再裝本頁)

訂

線

五、發明說明 (49)

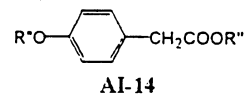
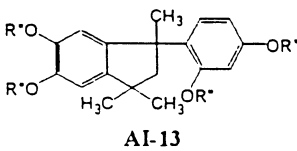
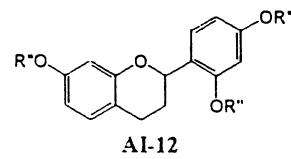
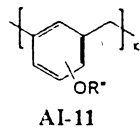
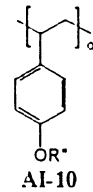
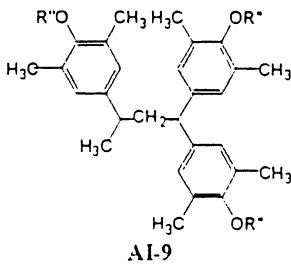
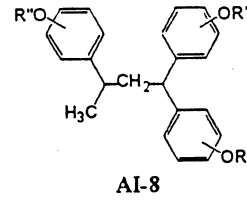
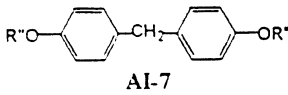
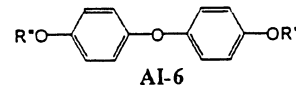
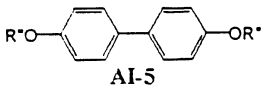
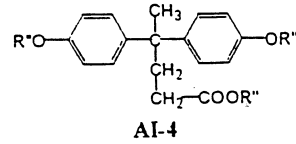
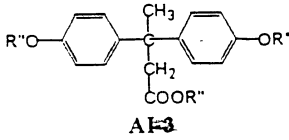
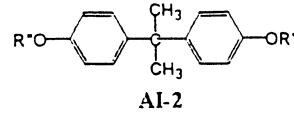
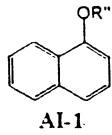
經基取代之苯基或萘基； R^{409} 為碳數 1 ~ 10 之直鏈或支鏈伸烷基； R^{410} 為氫原子或碳數 1 ~ 8 之直鏈或支鏈烷基或烯基或 $-R^{411}-COOH$ 基， R^{411} 為碳數 1 ~ 10 之直鏈或支鏈伸烷基； j 為 0 至 5 之整； u 、 h 為 0 或 1； s_1 、 t_1 、 s_2 、 t_2 、 s_3 、 t_3 、 s_4 、 t_4 為各自滿足 $s_1 + t_1 = 8$ 、 $s_2 + t_2 = 5$ 、 $s_3 + t_3 = 4$ 、 $s_4 + t_4 = 6$ ，且各苯基骨架中至少具有 1 個經基之數。 k 為式 (A 6) 化合物中重量平均分子量為 1,000 ~ 5,000 之數； λ 為式 (A 7) 化合物中重量平均分子量為 1,000 ~ 10,000 之數。)



(R^{402} 、 R^{403} 、 R^{411} 具有與前記內容相同之意義； R^{412} 為氫原子或經基； s_5 、 t_5 為 $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ 且為滿足 $s_5 + t_5 = 5$ 之數。)

本成份之具體例如下記式 A I - 1 ~ 14 及 A I I - 1 ~ 10 所示化合物，但並不限定於此些化合物。

五、發明說明 (50)



(其中 R'' 為氫原子或 C H₂ C O O H 基，各化合物中

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

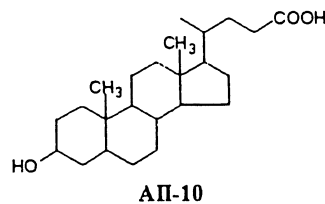
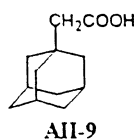
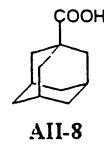
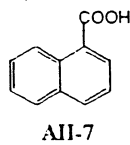
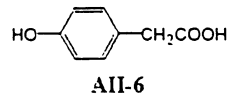
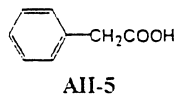
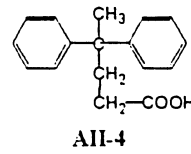
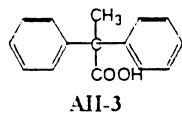
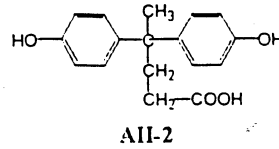
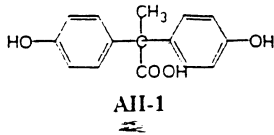
(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

訂

線

五、發明說明 (51)

R'' 之 10 ~ 100 莫耳 % 為 CH_2COOH 基， α 、k 具有與前述內容相同之意義。)



其中，上記分子內具有 $\equiv \text{COOH}$ 基之化合物，可單獨 1 種或 2 種以上組合使用。

上述分子內具有 $\equiv \text{C}-\text{COOH}$ 基之化合物的添加量，一般對基礎樹脂 100 份為 0 ~ 5 份，較佳為 0.1 ~ 5 份，更佳為 0.1 ~ 3 份，最佳為 1 ~ 2 份，超過 5 份時會使光阻材料之解像性降低。

又，本發明之光阻材料，可再添加作為添加劑成份之

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

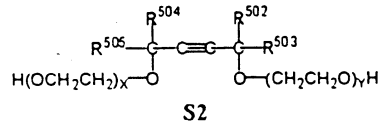
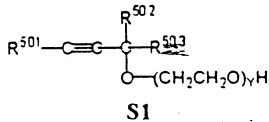
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (52)

炔醇衍生物，此一添加可提高保存之安定性。

炔醇衍生物以使用下式 (s 1)、(s 2) 所示化合物為佳。



(式中， R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} 各自為氫原子、或碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基、 x 、 y 為 0 或正數，且滿足下記數值。 $0 \leq x \leq 30$ ， $0 \leq y \leq 30$ ， $0 \leq x + y \leq 40$)。

炔醇衍生物較佳者為過苯酚 6 1，過苯酚 8 2，過苯酚 1 0 4，過苯酚 1 0 4 E，過苯酚 1 0 4 H，過苯酚 1 0 4 A，過苯酚 T G，過苯酚 P C，過苯酚 4 4 0，過苯酚 4 6 5，過苯酚 4 8 5 (氣體製造及化學公司製)、過苯酚 E 1 0 0 4 (日信化學工業(株)製)等。

上記炔醇衍生物之添加量，以對光阻組成物 1 0 0 重量%中為 0.01 ~ 2 重量%，更佳為 0.02 ~ 1 重量%。少於 0.01 重量%時，則未能得到充份的塗布性及保存安定性之效果，超過 2 重量%時則會使光阻材料之解像性降低。

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

五、發明說明(53)

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」、「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以旋轉塗佈方式塗佈厚度 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 之膜，將其於熱壓板上以 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 10$ 分鐘、較佳為 $80 \sim 130^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 5$ 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，以遠紫外線、激元激光、X線等高能量線或電子射線在曝光量為 $10 \sim 200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 左右，較佳為 $5 \sim 100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 下照射後，在熱壓板上以 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 5$ 分鐘、較佳為 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 3$ 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

五、發明說明 (54)

鹼性水溶液之顯影液，以 0 . 1 ~ 3 分鐘、較佳為 0 . 5 ~ 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量線中 2 4 8 ~ 1 9 3 n m 之遠紫外線或激元激光、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案。

【發明之效果】

本發明之光阻材料，可感應高能量線，且具有優良之感度、解像度及耐蝕刻性，而極適合使用電子線或遠紫外線索進行之細微加工。特別是對 A r F 激元激光、K r F 激元激光之曝光波長之吸收度較小，故可容易形成微細且對基版為垂直之圖型。

【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，但本發明並不受以下例示所限制。

〔合成例〕

本發明之添加於光阻材料之酯化合物，係依以下方法所合成。

〔合成例 1〕 D R R 1 之合成

將 1 4 8 . 5 g 溴化乙酯溶解於 6 0 0 m l 之四氫呋

(請先閱讀背面之注意事項再
裝
本頁)

訂

線

五、發明說明(55)

喃中。其後於 60 °C 下、於 1 小時將反應混合物滴入 32.4 g 之金屬鎂中。於室溫下攪拌 2 小時，再於 65 °C 下、於 45 分鐘將反應混合物滴入 110.2 g 之二環〔2.2.1〕戊烷-2-基中。其後於室溫下攪拌 1 小時後，再進行一般之反應後處理，所得油狀物質於減壓下進行蒸餾後，得 126.9 g 之 endo-型 2-乙基二環〔2.2.1〕戊烷-2-醇。產率為 90.5%。

取 125.0 g 之 endo-型 2-乙基二環〔2.2.1〕戊烷-2-醇溶解於 600 ml 之戊烷中，再加入 8.5 g 之 p-甲苯磺酸 1 水和物。將此反應混合物加熱，於去除水分之過程中於迴流下攪拌 6 小時，再進行一般之反應後處理，所得油狀物質以矽膠柱狀色層分析法精製，得 85.9 g 之 2-乙叉二環〔2.2.1〕戊烷。產率為 78.8%。

將 84.0 g 之 2-乙叉二環〔2.2.1〕戊烷溶解於 500 ml 二氯甲烷中，再加入 219.0 g 之 65% m-氨基過安息香酸。將此反應混合物於 4 °C 下、攪拌 12 小時後，再進行一般之反應後處理，得油狀物質，此物質不再精製下即進行以下之反應。

將前一步驟所製得之油狀物質溶解於 200 ml 之二乙醚中。再將此溶液於冰冷下滴入攪拌中之溶有 26.2 g 氫化鋁鋰之 200 ml 二乙醚之懸濁液中。此反應混合物於室溫下攪拌 2 小時後，進行一般之反應後處理，所得油狀

五、發明說明(56)

物質經減壓蒸餾後，得 87.0 g 之 exo-型 2-乙基二環〔2.2.1〕戊烷-2-醇。產率為 90.3%。

將 35.0 g 之 exo-型 2-乙基二環〔2.2.1〕戊烷-2-醇溶解於 200 ml 之二氯甲烷中。對此反應混合物，於冰冷下攪拌中滴入 47.0 g 之降冰片烷-2-羧酸氯化物，與 54.4 g 之三乙胺。將此反應混合物於室溫下攪拌 12 小時後，再進行一般之反應後處理，所得油狀物質於減壓下蒸餾後，即製得 54.9 g 之

exo-型降冰片烷-2-羧酸-2-乙基二環〔2.2.1〕戊烷-2-基 (DDR1)。產率為 83.3%。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz) : δ = 0.80 (3H、t)、1.00-2.05 (17H、m)、2.05-2.65 (6H、m)

IR : ν = 2962、2871、1728、1187、1168、1132、1114 cm^{-1}

〔合成例 2〕DDR2 之合成

使用上記相同方法，將二環〔2.2.1〕戊烷-2-基製得 exo-型之 1-金剛烷羧酸 2-乙基二環〔2.2.1〕戊烷-2-基 (DDR2)。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz) : δ = 0.78 (3H、t)、1.05 (1H、m)、1.18 (1H、m)、1.25-1.60 (4H、m)、1.60-2.05 (18H、m)、2.10-2.30 (2H、

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (57)

m) 、 2 . 5 4 (1 H 、 m)

I R (K B r) : n = 2 9 6 4 、 2 9 3 3 、

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

1 2 6 7 、 1 2 2 3 、 1 2 2 1 、 1 1 7 4 、 1 1 0 3 、

1 0 7 8 c m ⁻¹

[合成例 3] D D R 3 之合成

使用上記相同方法，將三環 [5 . 2 . 1 . 0² . 6] 癸烷 - 8 - 基製得 e x o - 型之 1 - 金剛烷羧酸 8 - 甲基三環 [5 . 2 . 1 . 0² . 6] 癸烷 - 8 - 基 (D D R 3) 。

¹ H - N M R (2 7 0 M H Z) : d = 0 . 7 9 (3 H 、 d) 、 0 . 8 5 - 1 . 4 5 (6 H 、 m) 、 1 . 6 0 - 2 . 0 5 (2 3 H 、 m) 、 2 . 1 6 (1 H 、 d q) 、 2 . 3 4 (1 H 、 m)

I R (K B r) : n = 2 9 3 5 、 2 9 0 4 、

2 8 5 2 、 1 7 1 6 、 1 4 5 2 、 1 3 2 6 、 1 2 6 7 、

1 2 3 6 、 1 2 3 4 、 1 2 1 1 、 1 1 6 1 、 1 1 0 3 、

1 0 7 6 c m ⁻¹

[合成例 4] D D R 4 之合成

使用上記相同方法，將二環 [2 . 2 . 1] 戊烷 - 2 - 基製得 e x o - 型之膽酸 2 - 乙基二環 [2 . 2 . 1] 戊烷 - 2 - 基 (D D R 4) 。

五、發明說明 (58)

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz) : δ = 0.66 (3 H、s)、0.80 (3 H、t)、0.87 (3 H、s)、0.90 - 2.05 (35 H、m)、2.05 - 2.35 (6 H、m)、2.51 (1 H、m)、3.42 (1 H、m)、3.81 (1 H、m)、3.95 (1 H、m)

IR (KBr) : ν = 3435、2964、2937、2870、1726、1464、1377、1329、1311、1267、1223、1194、1171、1078、1045 cm^{-1}

[合成例 5] DDR 5 之合成

使用上記相同方法，將二環 [2.2.1] 戊烷 - 2 - 基製得 exo - 型之甘油三甲基膽酸 2 - 乙基二環 [2.2.1] 戊烷 - 2 - 基 (DDR 5)。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz) : δ = 0.74 (3 H、s)、0.81 (3 H、t)、0.93 (3 H、s)、1.00 - 2.30 (38 H、m)、2.50 (1 H、m)、4.70 (1 H、m)、5.06 (1 H、m)、5.25 (1 H、m)、8.01 (1 H、s)、8.09 (1 H、s)、8.14 (1 H、s)

IR (KBr) : ν = 2964、2875、1720、1465、1378、1250、1248、1182 cm^{-1}

五、發明說明 (59)

[合成例 6] D D R 6 之合成

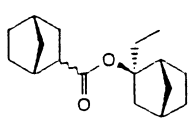
使用上記相同方法，將二環〔 2 . 2 . 1 〕戊烷 - 2 - 基製得 e x o - 型之金剛烷醋酸 2 - 乙基二環〔 2 . 2 . 1 〕戊烷 \equiv 2 - 基 (D D R 6) 。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz) : δ = 0 . 82 (3 H 、 t) 、 1 . 05 (1 H 、 m) 、 1 . 20 (1 H 、 m) 、 1 . 30 - 1 . 80 (18 H 、 m) 、 1 . 90 - 2 . 05 (6 H 、 m) 、 2 . 21 (1 H 、 m) 、 2 . 28 (1 H 、 d q) 、 2 . 50 (1 H 、 m)

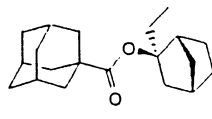
IR (KBr) : ν = 2964 、 2902 、 2848 、 1722 、 1454 、 1328 、 1261 、 1197 、 1174 、 1130 、 1101 cm^{-1}

[合成例 7 - 14] D D R 7 - 14 之合成

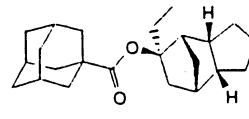
使用上記相同方法，製得 D D R 7 - 14 。



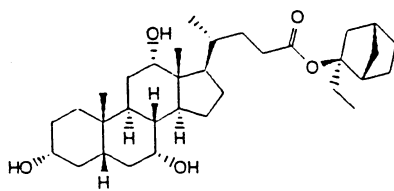
DRR 1



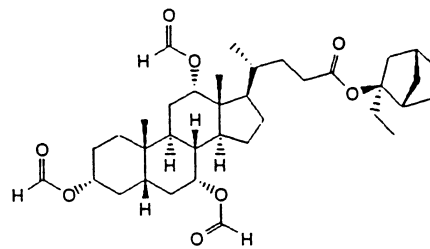
DRR 2



DRR 3

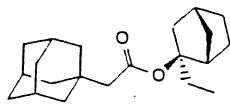


DRR 4

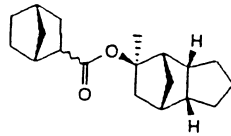


DRR 5

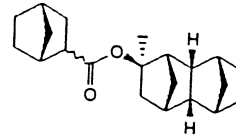
五、發明說明 (60)



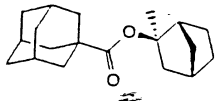
DRR 6



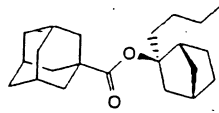
DRR 7



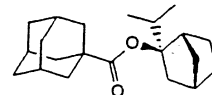
DRR 8



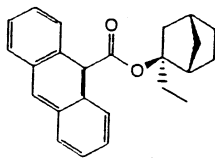
DRR 9



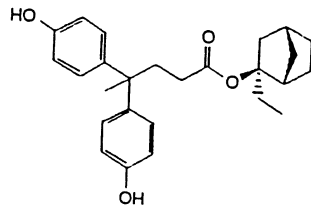
DRR 10



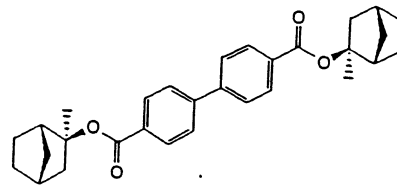
DRR 11



DRR 12



DRR 13



DRR 14

〔 實施例與比較例 〕

將上記合成例所製得之酯化合物 (D D R 1 ~ 1 4) 作為光酯材料蝕之性能作一評估。又，於進行比較時，亦製作不含上記酯化合物之光阻材料以進行相同性能之比較。

對於各成分，將下記式所示之聚合物 (Polymer 1 ~ 1 2) 、酸產生劑 (P A G 1 ~ 8) 、溶解控制劑 (D R R 1 5 ~ 1 8) 、分子內具有 $\equiv C - C O O H$ 基之化合物 (A C C 1 、 2) 作適當選擇，並依表 1 ~ 5 所示內容組合。溶劑係使用含有 F C - 4 3 0 (住友 3 M 製) 0 . 0 5 重量 % 之溶劑。又，使用於各光阻材料之溶劑及鹼性化合物係如以下所示內容。

P G M E A : 丙二醇甲基醚乙酸酯

P G / E L : P G M E A 7 0 % 與乳酸 3 0 % 之混合

五、發明說明 (61)

溶劑

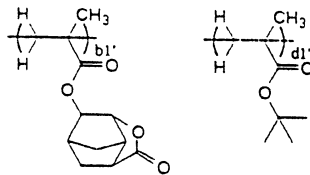
T B A : 三丁基胺

T E A : 三乙醇胺

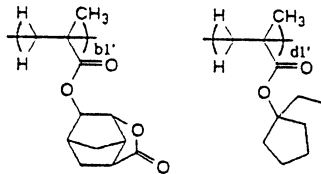
T M M E A : 三甲氧基甲氧基乙基胺

T M E M E A : 三甲氧基乙氧基甲氧基乙基胺

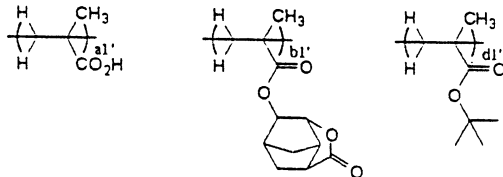
(Polymer 1)
(b1'=0.40, d1'=0.60, Mw=8,700)



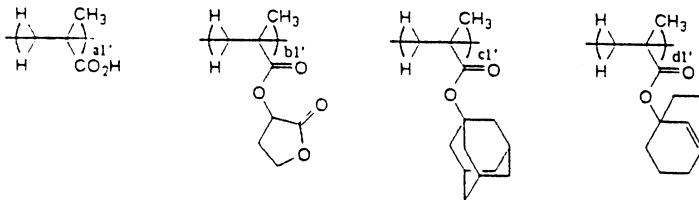
(Polymer 2)
(b1'=0.30, d1'=0.70, Mw=9,700)



(Polymer 3)
(a1'=0.10, b1'=0.25, d1'=0.65, Mw=7,800)



(Polymer 4)
(a1'=0.10, b1'=0.20, c1'=0.30, d1'=0.40, Mw=9,300)



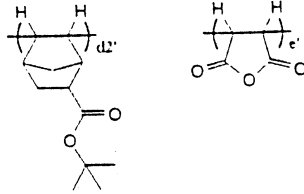
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

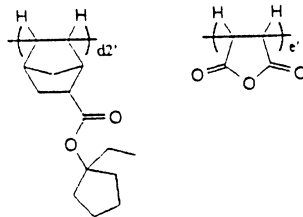
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (62)

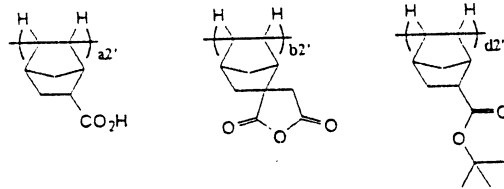
(Polymer 5)
($d2'=0.50$, $e'=0.50$, $Mw=11,000$)



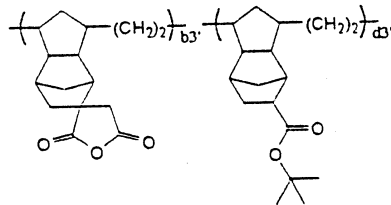
(Polymer 6)
($d2'=0.50$, $e'=0.50$, $Mw=12,500$)



(Polymer 7)
($a2'=0.10$, $b2'=0.30$, $d2'=0.60$, $Mw=27,600$)



(Polymer 8)
($b3'=0.40$, $d3'=0.60$, $Mw=38,400$)

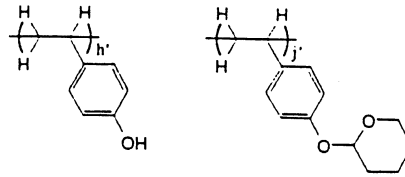


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

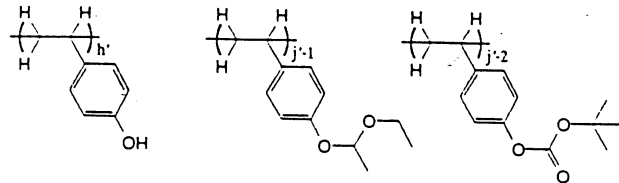
訂

五、發明說明 (63)

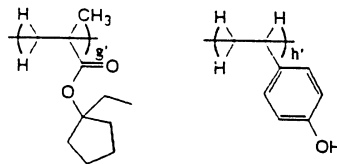
(Polymer 9)
($h'=0.65, j'=0.35, Mw=12,700$)



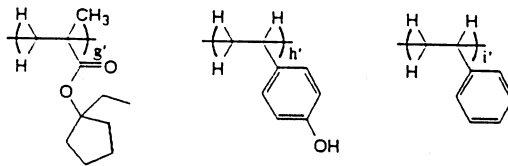
(Polymer 10)
($h'=0.70, j'-1=0.15, j'-2=0.15, Mw=12,400$)



(Polymer 11)
($g'=0.30, h'=0.70, Mw=11,800$)

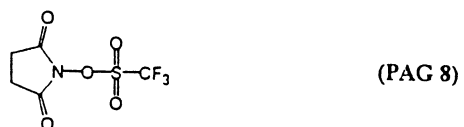
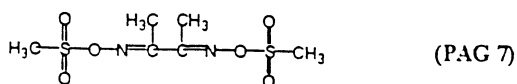
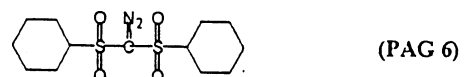
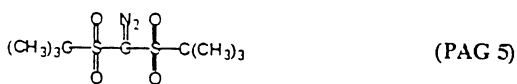
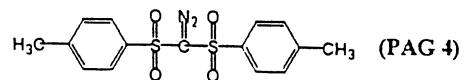
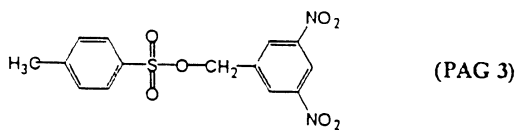
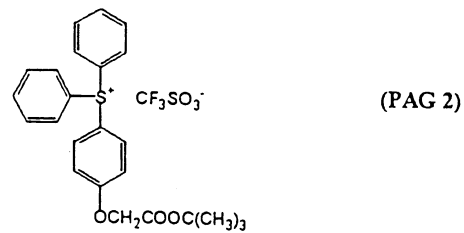
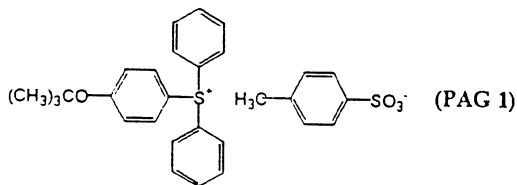


(Polymer 12)
($g'=0.25, h'=0.60, i'=0.15, Mw=11,300$)



[0 1 4 9]

[化 3 6]



經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

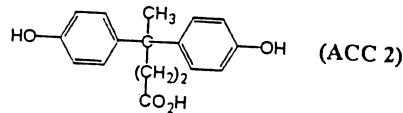
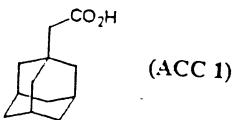
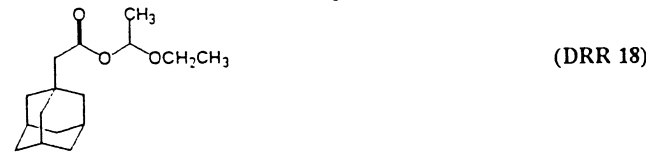
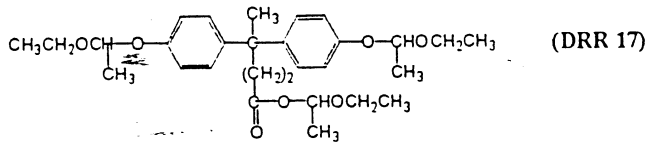
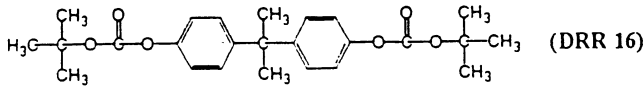
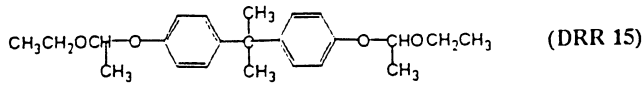
(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (64)



[實施例 I - 1 ~ 3 5]

依下表所示組成製作光阻材料後，再以孔徑 0.2 μm 之鐵氟隆製過濾器過濾，以製作光阻液。將所得光阻溶液以旋轉塗佈方式塗佈於矽晶圓上，並使厚度為 0.5 μm。再將此矽晶圓使用熱壓版進行 100℃、90 秒之烘烤。其後藉由 ArF 激元激光器（理光公司，NA = 0.55）進行曝光，進行 110℃、90 秒之烘烤（PEB）後，於 2.38% 之四甲基銨氫氧化物水溶液中進行顯影後而製得正型圖型。

光阻材料依以下方法進行評估。首先計算 0.25 μm 之空間線路線之解像為 1 : 1 之曝光量，作

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
本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(65)

為感度 (E t h , m J / c m ²) 標準。其次將此曝光量所分離之空間線路之最小線幅 (μ m) 作為評估光阻材料之解像度。並使用掃描型電子顯微鏡觀察解像後之光阻圖型之形狀。

各光阻材料之組成及評估結果如表 1、2 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(66)

【表1】

實施例	樹脂	酸產生劑	溶解控制劑	鹼性化合物	溶劑	感度	解像度	形狀
I-1	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 1(16)	TBA (0.125)	PGMEA (480)	31.2	0.18	矩形
I-2	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 2(16)	TBA (0.125)	PGMEA (480)	31.8	0.18	矩形
I-3	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 3(16)	TBA (0.125)	PGMEA (480)	32.1	0.18	矩形
I-4	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 4(16)	TBA (0.125)	PGMEA (480)	34.5	0.18	矩形
I-5	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 5(16)	TBA (0.125)	PGMEA (480)	32.4	0.18	矩形
I-6	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 6(16)	TBA (0.125)	PGMEA (480)	32.4	0.18	矩形
I-7	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 7(16)	TBA (0.125)	PGMEA (480)	32.1	0.18	矩形
I-8	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 8(16)	TBA (0.125)	PGMEA (480)	31.8	0.18	矩形
I-9	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 9(16)	TBA (0.125)	PGMEA (480)	33.0	0.18	矩形
I-10	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 10(16)	TBA (0.125)	PGMEA (480)	32.4	0.18	矩形
I-11	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 11(16)	TBA (0.125)	PGMEA (480)	30.6	0.18	矩形
I-12	Polymer 3 (64)	PAG 1(2)	DRR 2(16)	TBA (0.125)	PG/EL (480)	30.6	0.18	矩形
I-13	Polymer 3 (64)	PAG 2(2)	DRR 2(16)	TBA (0.125)	PG/EL (480)	17.1	0.18	矩形
I-14	Polymer 3 (64)	PAG 3(2)	DRR 2(16)	TBA (0.125)	PG/EL (480)	29.7	0.18	矩形
I-15	Polymer 3 (64)	PAG 4(2)	DRR 2(16)	TBA (0.125)	PG/EL (480)	29.3	0.18	矩形
I-16	Polymer 3 (64)	PAG 5(2)	DRR 2(16)	TBA (0.125)	PG/EL (480)	27.9	0.18	矩形
I-17	Polymer 3 (64)	PAG 6(2)	DRR 2(16)	TBA (0.125)	PG/EL (480)	28.4	0.18	矩形
I-18	Polymer 3 (64)	PAG 7(2)	DRR 2(16)	TBA (0.125)	PG/EL (480)	18.0	0.18	矩形
I-19	Polymer 3 (64)	PAG 8(2)	DRR 2(16)	TBA (0.125)	PG/EL (480)	15.8	0.18	矩形
I-20	Polymer 2 (32) Polymer 4 (32)	PAG 2(2)	DRR 7(16)	TBA (0.125)	PGMEA (480)	12.0	0.18	矩形

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(67)

【表2】

實施例	樹脂	酸產生劑	溶解控制劑	鹼性化合物	溶劑	感度	解像度	形狀
I-21	Polymer 2 (32) Polymer 4 (32)	PAG 2(2)	DRR 7(16)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	11.4	0.15	矩形
I-22	Polymer 2 (32) Polymer-4 (32)	PAG 2(2)	DRR 7(16)	TMMEA (0.125)	PGMEA (480)	10.8	0.18	矩形
I-23	Polymer 2 (32) Polymer 4 (32)	PAG 2(2)	DRR 7(16)	TMMEA (0.125)	PGMEA (480)	10.5	0.18	矩形
I-24	Polymer 5 (76)	PAG 7(2)	DRR 4(4)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	34.5	0.20	T-冠形狀
I-25	Polymer 5 (72)	PAG 7(2)	DRR 4(8)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	33.6	0.18	少許 T-冠形狀
I-26	Polymer 5 (64)	PAG 7(2)	DRR 4(16)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	31.5	0.15	矩形
I-27	Polymer 5 (56)	PAG 7(2)	DRR 4(24)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	30.9	0.18	矩形
I-28	Polymer 6 (64)	PAG 8(2)	DRR 5(8) DRR 15(8)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	13.5	0.20	少許 順向突起
I-29	Polymer 6 (64)	PAG 8(2)	DRR 5(8) DRR 16(8)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	14.4	0.20	少許 順向突起
I-30	Polymer 6 (64)	PAG 8(2)	DRR 5(8) DRR 17(8)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	12.9	0.20	少許 順向突起
I-31	Polymer 6 (64)	PAG 8(2)	DRR 5(8) DRR 18(8)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	10.8	0.18	矩形
I-32	Polymer 7 (64)	PAG 2(2)	DRR 5(16)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	18.0	0.18	矩形
I-33	Polymer 7 (64)	PAG 2(2)	DRR 5(16) ACC 1(4)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	17.4	0.15	矩形
I-34	Polymer 8 (64)	PAG 2(2)	DRR 5(8) DRR 1(8)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	19.5	0.18	矩形
I-35	Polymer 8 (64)	PAG 2(2)	DRR 5(8) DRR 2(8)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	18.9	0.18	矩形

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(68)

〔比較例 I - 1 ~ 4〕

依下記表 3 組成內容製作光阻材料後，依上記相同方法進行性能之評估。

各光阻材料之組成及評估結果如表 3 所示。

【表 3】

比較例	樹脂	酸產生劑	溶解控制劑	鹼性化合物 ¹	溶劑	感度	解像度	形狀
I-1	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 15(16)	TBA (0.125)	PGMEA (480)	44.5	0.22	順向突起
I-2	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 16(16)	TBA (0.125)	PGMEA (480)	47.3	0.22	順向突起
I-3	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 17(16)	TBA (0.125)	PGMEA (480)	43.1	0.22	順向突起
I-4	Polymer 1 (64)	PAG 1(2)	DRR 18(16)	TBA (0.125)	PGMEA (480)	37.7	0.20	矩形

〔實施例 I I - 1 ~ 20〕

依下記表 4 組成內容製作光阻材料後，再以孔徑 $0.2 \mu\text{m}$ 之鐵氟隆製過濾器過濾，以製作光阻液。將所得光阻溶液以旋轉塗佈方式塗佈於矽晶圓上，並使厚度為 $0.7 \mu\text{m}$ 。再將此矽晶圓使用熱壓版進行 100°C 、90 秒之烘烤。其後藉由 KrF 激元激光器（理光公司， $NA = 0.55$ ）進行曝光，進行 110°C 、90 秒之烘烤（PEB）後，於 2.38% 之四甲基銨氫氧化物水溶液中進行顯影後而製得正型圖型。

光阻材料依以下方法進行評估。首先計算

$0.30 \mu\text{m}$ 之空間線路線之解像為 1 : 1 之曝光量以作

五、發明說明 (69)

為感度 ($E t h, m J / c m^2$) 標準。其次將此曝光量所分離之空間線路之最小線幅 (μm) 作為評估光阻材料之解像度。並使用掃描型電子顯微鏡觀察解像後之光阻圖型之形狀。

各光阻材料之組成及評估結果如表 4 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再
裝
本頁)

訂

線

五、發明說明(70)

【表4】

實施例	樹脂	酸產生劑	溶解控制劑	鹼性化合物	溶劑	感度	解像度	形狀
II-1	Polymer 9 (64)	PAG 1(2)	DRR 12(16)	TEA (0.125)	PG/EL (480)	42.3	0.22	矩形
II-2	Polymer 9 (64)	PAG 1(2)	DRR 13(16)	TEA (0.125)	PG/EL (480)	40.1	0.22	矩形
II-3	Polymer 9 (64)	PAG 1(2)	DRR 14(16)	TEA (0.125)	PG/EL (480)	38.5	0.22	矩形
II-4	Polymer 9 (64)	PAG 2(2)	DRR 13(16)	TEA (0.125)	PG/EL (480)	32.3	0.22	矩形
II-5	Polymer 10 (64)	PAG 2(2)	DRR 13(16)	TEA (0.125)	PG/EL (480)	33.5	0.22	矩形
II-6	Polymer 11 (64)	PAG 2(2)	DRR 13(16)	TEA (0.125)	PG/EL (480)	30.7	0.20	矩形
II-7	Polymer 12 (64)	PAG 2(2)	DRR 13(16)	TEA (0.125)	PG/EL (480)	31.2	0.22	矩形
II-8	Polymer 10 (76)	PAG 4(2)	DRR 14(4)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	45.4	0.26	T-冠形狀
II-9	Polymer 10 (72)	PAG 4(2)	DRR 14(8)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	43.7	0.24	少許 T-冠形狀
II-10	Polymer 10 (64)	PAG 4(2)	DRR 14(16)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	41.2	0.22	矩形
II-11	Polymer 10 (56)	PAG 4(2)	DRR 14(24)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	40.7	0.22	矩形
II-12	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(16)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	42.7	0.22	矩形
II-13	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(8) DRR 12(8)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	43.3	0.22	矩形
II-14	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(8) DRR 14(8)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	41.7	0.20	矩形
II-15	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(8) DRR 15(8)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	42.1	0.22	矩形
II-16	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(8) DRR 16(8)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	45.1	0.22	矩形
II-17	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(8) DRR 17(8)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	42.0	0.22	矩形
II-18	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(8) DRR 18(8)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	40.9	0.22	矩形
II-19	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(16) ACC 1(4)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	41.5	0.22	矩形
II-20	Polymer 9 (64)	PAG 5(2)	DRR 13(16) ACC 2(4)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	40.3	0.20	矩形

(請先閱讀背面之注意事項再
本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (71)

〔比較例 I I - 1 ~ 4 〕

依下記表 5 組成內容製作光阻材料後，依上記相同方法進行性能之評估。

各光阻材料之組成及評估結果如表 5 所示。

【表 5】

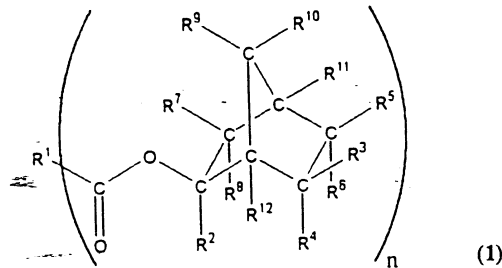
比較例	樹脂	酸產生劑	溶解控制劑	鹼性化合物	溶劑	感度	解像度	形狀
II-1	Polymer 9 (64)	PAG 1(2)	DRR 15(16)	TEA (0.125)	PG/EL (480)	45.9	0.26	矩形
II-2	Polymer 9 (64)	PAG 1(2)	DRR 16(16)	TEA (0.125)	PG/EL (480)	47.7	0.26	少許 順向突起
II-3	Polymer 9 (64)	PAG 1(2)	DRR 17(16)	TEA (0.125)	PG/EL (480)	45.0	0.26	矩形
II-4	Polymer 9 (64)	PAG 1(2)	DRR 18(16)	TEA (0.125)	PG/EL (480)	44.5	0.26	矩形

由表 1 ~ 5 之結果得知，本發明之光阻材料較以往使用之光阻材料具有更高感度及解像性。

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

光阻材料及圖型之形成方法

一種以含有下記式(1)所示酯化合物為特徵之光阻材料。



(式中, R^1 為碳數 4 ~ 40 之直鏈、支鏈或環狀之可含雜原子之 n 價飽和或不飽和烴基; R^2 為碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基或碳數 6 ~ 20 之可取代之芳基; $R^3 \sim R^{12}$ 為各自獨立之氫原子或碳數 1 ~ 15 之可含有雜原子之 1 價烴基, 且亦可相互形成環, 此時則為碳數 1 ~ 15 之可含有雜原子之 2 價烴基; 或, $R^3 \sim R^{12}$ 為相鄰接之碳原子間不夾有其他原子之鍵結, 或為雙鍵; 又, 本

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)

訂

東

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

式亦表示其鏡像異構物； n 為 $1 \sim 8$ 之整數)

本發明之光阻材料，可感應高能量線，且具有優良之感度、解像度及耐蝕刻性，及保存之安定性等，故極適合用於電子線或遠紫外線之微細加工。特別是對 ArF 激元激光、KrF 激元激光之曝光波長之吸收較小，所以容易形成微細且對基版為垂直圖型之特徵。

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)

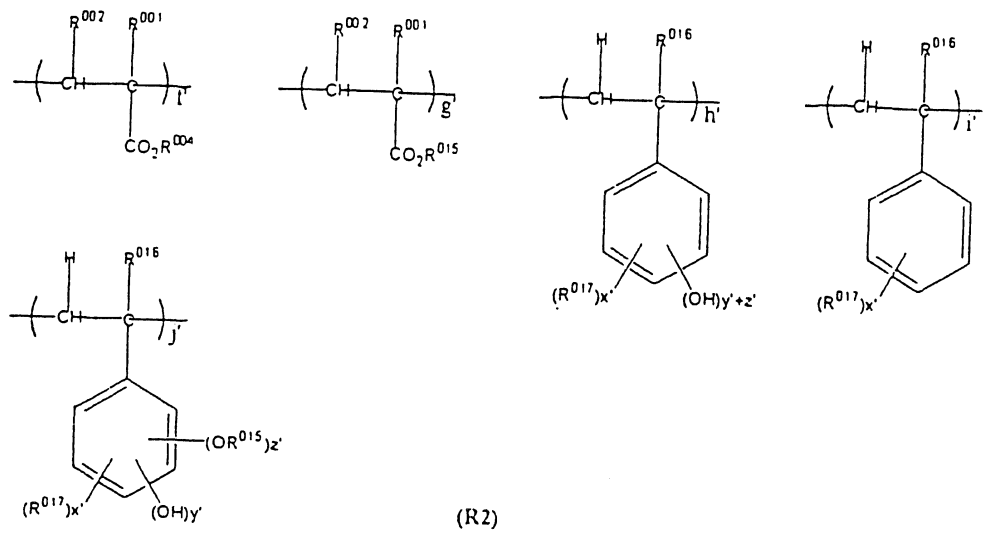
裝

訂

線

修正頁

五、發明說明 (19)



(式中， R⁰⁰¹ 為氫原子、甲基或 C H₂ C O₂ R⁰⁰³。
 R⁰⁰² 為氫原子、甲基或 C H₂ C O₂ R⁰⁰³。
 R⁰⁰³ 為碳數 1 ~ 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n - 丁基、s e c - 丁基、t e r t - 丁基、t e r t - 戊基、n - 戊基、n - 己基、環戊基、環己基、乙基環戊基、丁基環戊基、乙基環己基、丁基環己基、金剛烷基、乙基金鋼烷基、丁基金鋼烷基等。
 R⁰⁰⁴ 為氫原子或碳數 1 ~ 15 之羧基或含有羥基之 1 價烴基，具體例如羧基乙基、羧基丁基、羧基環戊基、羧基環己基、羧基降冰片烷基、羧基金剛烷基、羥基乙基、羥基丁基、羥基環戊基、羥基環己基、降冰片烷基、羥基金剛烷基等。
 R⁰⁰⁵ ~ R⁰⁰⁸ 中至少 1 個為碳數 1 ~ 15 之羧基或含有羥基之 1 價烴基，其他為各自獨立之氫原子或碳數 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (20)

~ 1 5 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基。碳數 1 ~ 1 5 之羧基或含有羥基之 1 價羥基之具體例如羧基、羧基甲基、羧基乙基、羧基丁基、羥基甲基、羥基乙基、羥基丁基、2 - 羧基乙氧羰基、4 - 羧基丁氧羰基、2 - 羥基乙氧羰基、4 - 羥基丁氧羰基、羧基環戊氧基羰基、羧基環己氧基羰基、羧基降冰片烷氧基羰基、羥基環己氧基羰基、羥基降冰片烷氧基羰基、羥基金鋼烷氧基羰基等。碳數 1 ~ 1 5 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基之具體例如 R^{003} 所例示之內容。

$R^{005} \sim R^{008}$ 可相互形成環，此時 $R^{005} \sim R^{008}$ 中至少 1 個為碳數 1 至 15 之羧基或含有羥基之 2 價羥基，其他為各自獨立之單鍵或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基；碳數 1 至 15 之羧基或含有羥基之 2 價羥基之具體例示係如上記碳數 1 至 15 之羧基或含有羥基之 1 價羥基之例示中去除 1 個氫原子後所得之取代基；碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基之具體例示如 R^{003} 所例示之例示去除 1 個氫原子後所得之取代基等。

R^{009} 為碳數 3 至 15 之含有 - C O 2 - 部分構造之 1 價羥基，具體例如 2 - 二氧五環烷 - 3 - 基、4, 4 - 二甲基 - 2 - 二氧五環烷 - 3 - 基、4 - 甲基 - 2 - 氧代噁烷 - 4 - 基、2 - 氧代 - 1, 3 - 二氧五環烷 - 4 - 基、5 - 甲基 - 2 - 二氧五環烷 - 5 - 基等；

$R^{010} \sim R^{013}$ 中至少 1 個為碳數 2 至 15 之含有 - C O 2 - 部分構造之 1 價羥基，其他為各自獨立之氫原子或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

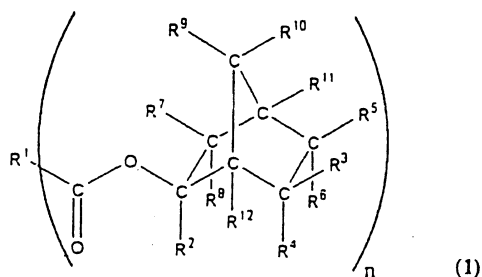
六、申請專利範圍

第 89109517 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 93 年 6 月 18 日修正

1、一種含有下記式 (1) 所示酯化合物之光阻材料



(式中， R^1 為碳數 4 ~ 40 之直鏈、支鏈或環狀之可含雜原子之 n 價飽和或不飽和烴基； R^2 為碳數 1 ~ 8 之直鏈、支鏈或環狀烷基或碳數 6 ~ 20 之可取代之芳基； $R^3 \sim R^{12}$ 為各自獨立之氫原子或碳數 1 ~ 15 之可含有雜原子之 1 價烴基，且亦可相互形成環，此時則為碳數 1 ~ 15 之可含有雜原子之 2 價烴基；或， $R^3 \sim R^{12}$ 為相鄰接之碳原子間不夾有其他原子之鍵結，或為雙鍵；又，本式亦表示其鏡像異構物； n 為 1 ~ 8 之整數)

其相對於基礎樹脂 100 份，為含有 1 ~ 50 份。

2、如申請專利範圍第 1 項之光阻材料，其係含有基礎樹脂、可感應高能量線或電子線以產生酸之化合物，及有機溶劑。

3、一種圖型之形成方法，其特徵係包含將申請專利範圍第 1 或 2 項之光阻材料塗佈於基板上之步驟與，於加熱處理後介由光罩使用高能量線或電子線進行曝光之步驟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

與，必要時於加熱處理後使用顯影液進行顯影之步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝