

公告本

申請日期	88 年 9 月 23 日
案 號	88116425
類 別	G03F 7/04

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

442706

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	新穎之含內酯化合物、高分子化合物、抗蝕劑及圖型之形成方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 長谷川幸士 (2) 西恒寬 (3) 金生剛
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一 (2) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一 (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 (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
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 金川千尋

裝

訂

線

442706

申請日期	88 年 9 月 23 日
案 號	88116425
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 創作人	姓 名	(4) 畠山潤 (5) 渡邊修
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本
	住、居所	(4) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一 (5) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地の一
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

442706

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號：
日本 1998 年 9 月 25 日 10-270673

，☐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)

〔發明之技術領域〕

本發明係有關(1)含有特定內酯構造之化合物，(2)若使用此化合物作為構成單位，在添加入作為基礎樹脂之抗蝕材料時，可發揮出良好的基板密著性與適當的顯影液滲透性及高蝕刻耐性，而特別適合作為製造超L S I時所使用之細微成型材料的抗蝕材料之高分子化合物，(3)此高分子化合物之製造方法，(4)含此高分子化合物之抗蝕材料，及(5)使用此抗蝕材料之圖型之形成方法等發明。

〔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以下之超微細加工的技術。

一般對激元激光，特別是波長193nm之A r F激元激光可發揮出較高透高性之抗蝕材料之基礎樹脂，多使用聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸之衍生物，及降冰片烷-無水馬來酸共聚等以脂肪族環狀化合物為主鏈之高分子化合物。而，化學增幅抗蝕材料之基礎樹脂，除被要求應有與解像性直接相關之酸不穩定性以外，亦被要求應具有耐蝕刻性及與基板之密著心生，但上述樹脂中因係由特性不同之複數種單體所構成之複雜共聚物，而各自表現出各自之特

(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)

性，但目前仍為未達實用之狀態。

即，若使用具有耐蝕刻性之金剛烷基、三環癸基、降冰片烷基等多環式烴基為懸垂基之單體，再配合使用具有基板密著性之羥基、羧基等極性基為懸垂基之單體時，在具有極端疏水性之具耐蝕刻性的單體與，具有極端親水性之具高基板附著性的單體為混濁之狀態下，將極不容易進行均勻的聚合反應，而會產生副產物之單聚物、或無法意料的嵌段共聚物。若添加此狀態下所得之高分子化合物作為抗蝕材料予以添加時，會因膜內層分離而產生不均勻之溶解，或高疏水性部位之剝離而產生圖型之崩壞、或因高親水部位滲透入顯影液而產生膨脹，而造成例如即使耐蝕刻性增加，但其之前的光阻之解像性則為極端低落之情形。

〔發明之目的〕

本發明係鑑於上述情事，即以提出（1）可賦予高分子化合物充分且平均之耐蝕刻性與基板密著性之含內酯化合物，（2）添加於抗蝕材料中以作為基礎樹脂時，可實現較以往物質具有更高之解像性與耐蝕刻性之高分子化合物，（3）該高分子化合物之製造方法，（4）將該高分子化合物作為基礎樹脂使用之抗蝕材料，及（5）使用該抗蝕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〕

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

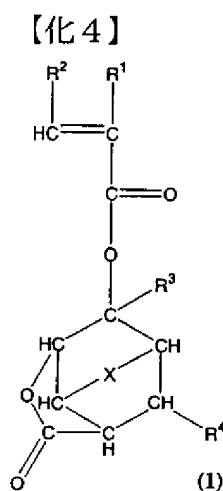
線

五、發明說明 (3)

本發明人爲達上述之目的，經過深入檢討結果得知以後述方法所得之具有下式 (1) 所示之新穎含內酯化合物以具有優良之耐蝕刻性與基板密著性而極適合作爲高分子化合物之原料使用，使用此化合物所得之重量平均分子量爲 1,000 至 500,000 之新穎高分子化合物作爲基礎樹脂使用之抗蝕材料則具有高解像性極高耐蝕刻性，因此此抗蝕材料極適合作爲精密之微細加工使用。

即，本發明提供一種下記之含內酯化合物。

〔I〕下記式 (1) 所示之含內酯化合物。



(式中， R^1 爲氫原子、甲基或 $CH_2CO_2R^5$ ； R^2 爲氫原子、甲基或 CO_2R^5 ； R^3 爲碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； R^4 爲氫原子或 CO_2R^5 ； R^5 爲碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基；X 爲 CH_2 、 CH_2CH_2 、O 或 S。)

又，本發明提供下記之高分子化合物。

〔II〕含有以下式 (1a) 所示單位爲構成單位之重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

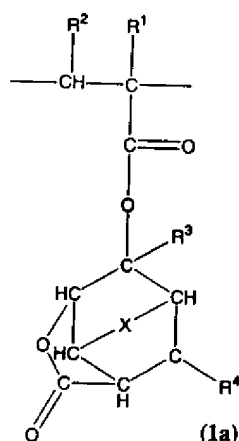
訂

線

五、發明說明(4)

量平均分子量為 1,000 至 500,000 之高分子化合物。

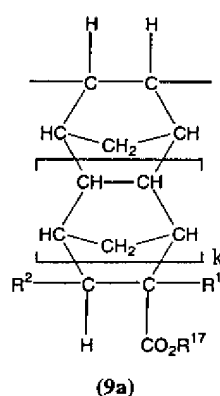
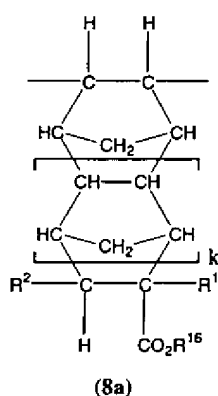
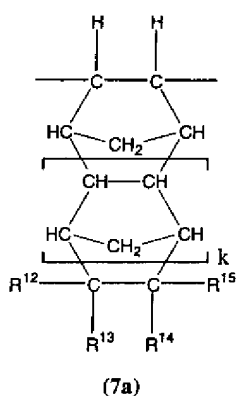
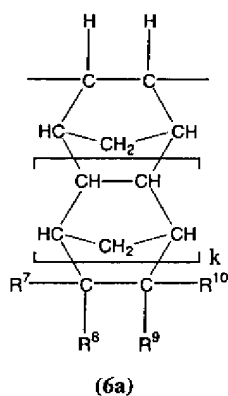
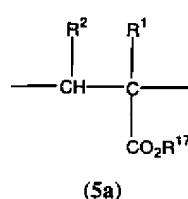
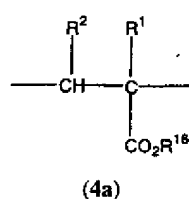
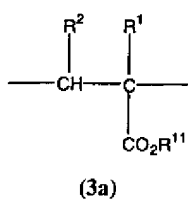
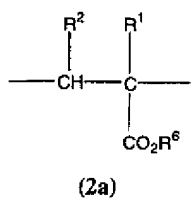
【化 5】



(式中， R^1 、 R^4 、 X 具有與上記內容相同之定義。)

〔III〕上記〔II〕所記載之高分子化合物中，尚含有以下式(2a)至(10a)所示單位中之 1 種或 2 種以上作為構成單位。

【化 6】



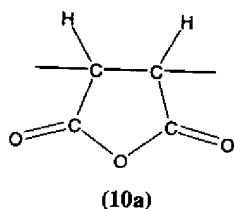
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)



(式中， R^1 、 R^2 具有與上記相同之內容； R^6 為氫原子、碳數1至15之羧基或含羥基之1價烴基； R^7 至 R^{10} 中至少1個為碳數1至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至15之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； R^7 至 R^{10} 可相互形成環，此時 R^7 至 R^{10} 中至少1個為碳數1至15之羧基或含有烴基之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； R^{11} 為含有碳數3至15之具有 $-CO_2-$ 部分構造之1價烴基； R^{12} 至 R^{15} 中至少1個為含有碳數2至15之具有 $-CO_2-$ 部分構造之1價烴基，其他為各自獨立之氫原子或碳數1至15之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基； R^{12} 至 R^{15} 可相互形成環，此時 R^{12} 至 R^{15} 中至少1個為含有碳數1至15之具有 $-CO_2-$ 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； R^{16} 為碳數7至15之多環式烴基或含多環式烴基之烷基； R^{17} 為酸不穩定基； k 為0或1。)

又，本發明提供一種下記高分子化合物之製造方法。

(IV) 一種高分子化合物之製造方法，其係將上記式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

(裝)

訂

線

五、發明說明(6)

(1) 所示含內酯化合物與含碳－碳雙鍵之另一化合物經自由聚合或陰離子聚合方式以製得。

本發明亦提供一種下記之抗蝕材料。

〔V〕一種抗蝕材料，其係含有上記式〔II〕或式〔III〕之高分子化合物為特徵。

〔VI〕一種抗蝕材料，其係含有上記式〔II〕或〔III〕之高分子化合物，與可感應高能量線或電子線以產生酸之化合物與有機溶為特徵。

此外，本發明提供一種下記之圖型形成方法。

〔VII〕一種圖型之形成方法，其特徵係包含將上記〔V〕或〔VI〕抗蝕材料塗佈於基板上之步驟與，於加熱處理後藉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。

含有上記式(1)所示含內酯化合物為構成單位之高分子化合物，可在維持高耐蝕刻性下同時維持充分之基板密著性，且可解除以往因膜內層分離而產生之不均勻的溶解，或因高疏水性部位之剝離所產生之圖型倒塌，因高親水性部位受到顯影液混亂地滲透所產生之膨潤現象等以往物品所產生之缺點。

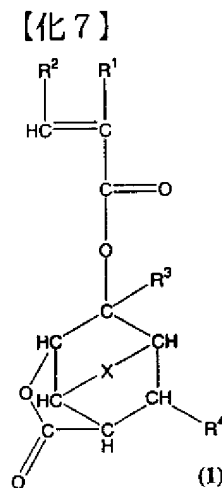
上記式(1)所示之含內酯化合物，係以內酯構造將極性與縮合3環所產生之剛直性統合於同一分子內。製作此含內酯化合物之共聚物時，原則上並不會使親水性部位與疏水性部位產生分離，因此可以得到具有良好溶解特性之均勻的高分子化合物。所得之高分子化合物中，內酯部

五、發明說明(7)

位若為離主鏈位置較遠之位置時則為一具有自由性之活動環境，具有隨導入量之增加可有效地發揮基板之密著性。又，縮合3環部位之剛硬性除可賦予高分子化合物充分之耐蝕刻性以外，且因其之疏水性而可調和內酯部位之顯影液親和性，進而避免顯影液因過渡滲透產生之膨潤現象，而可使圖型更為端正。因此，使用此高分子化合物作為基礎樹脂之抗蝕材料時，可形成端正之圖型，不會產生剝落現象且具有耐蝕刻性。

以下，將本發明作更詳細之說明。

本發明之新穎含內酯之化合物，係為下式(1)所示之化合物。



(式中， R^1 為氫原子、甲基或 $CH_2CO_2R^5$ ； R^5 之具體例將如後所述； R^2 為氫原子、甲基或 CO_2R^5 ； R^3 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，其具體例如甲基、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、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

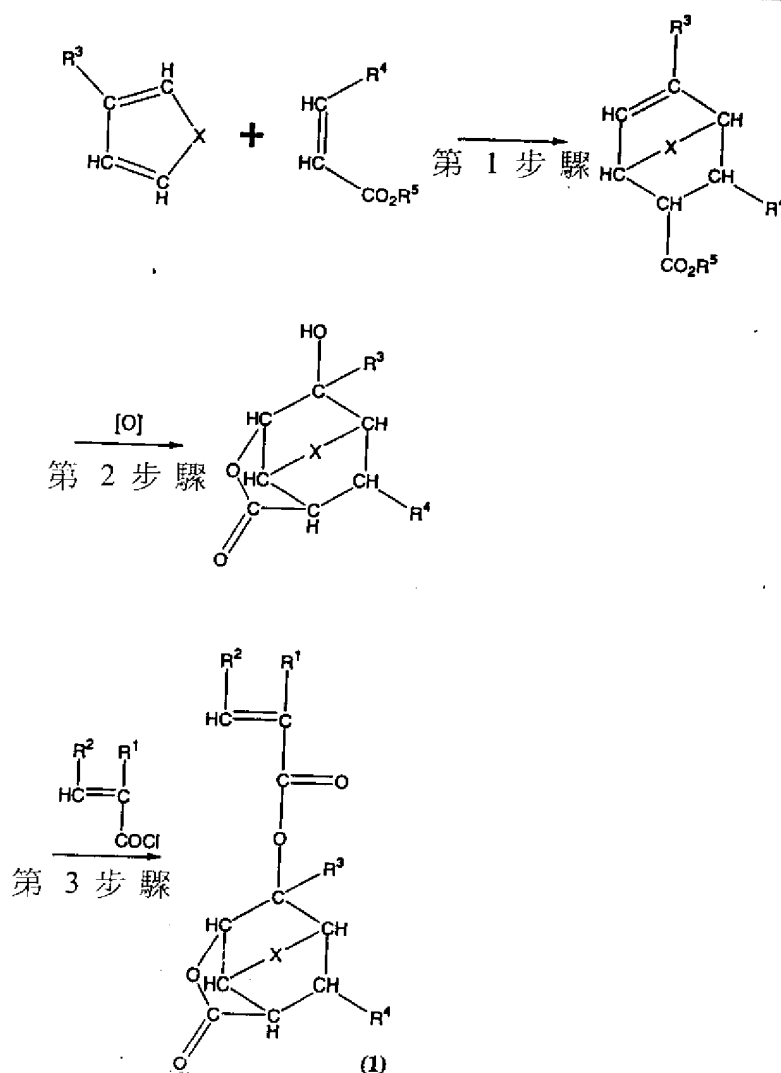
線

五、發明說明(8)

環己乙基等； R^4 為氫原子或 CO_2R^5 ； R^5 為碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，其具體例如甲基、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、乙基環戊基、丁基環戊基、乙基環己基、丁基環己基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基等； X 為 CH_2 、 CH_2CH_2 、 O 或 S 。）

本發明之含內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。

【化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)

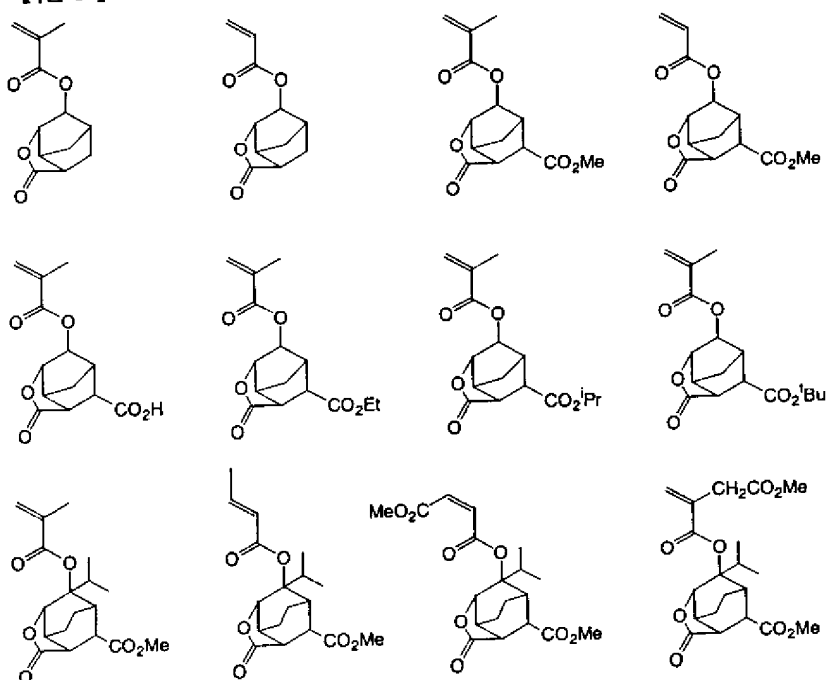
式中， R^1 至 R^5 、X具有與上記內容相同之定義。

第1步驟為狄爾斯－阿德耳反應。反應可在公知之條件下簡單進行，較佳者為在無溶媒或苯等溶媒中，必要時可再混有三氟化硼等觸媒之環境下進行，或必要時可再以加熱方式進行。

第2步驟為隨著內酯環化產生之雙鍵氧化步驟。反應可在公知之條件下簡單進行，較佳可使用蟻酸等作為溶媒兼反應劑，氧化劑可加入過氧化氫，必要時可再進行冷卻等處理為佳。

本發明之含內酯化合物之具體例如以下所示，但並不僅限定於此內容。

【化9】



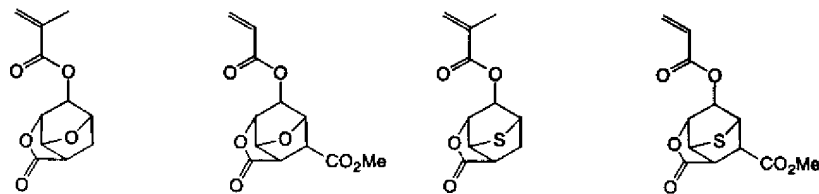
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

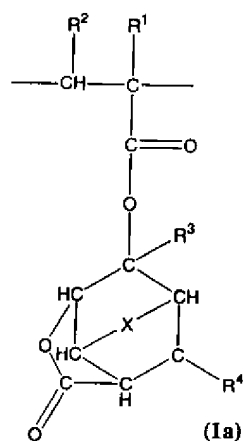
五、發明說明 (10)



(式中，Me 爲甲基、Et 爲乙基、ⁱPr 爲異丙基、^tBu 爲tert-丁基。)

又，本發明係提供一種含有以上記式(1)之含內酯化合物作爲單體所得之以下記式(1a)之單位爲構成單位之重量平均分子量1,000至500,000，較佳爲5,000至100,000之高分子化合物。

【化10】



(式中， R^1 至 R^5 、X具有與上記內容相同之定義。

)

此時，本發明之高分子化合物，可含有由下式(2)至(10)之單體所得之下式(2a)至(10a)單位

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

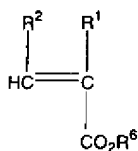
訂

線

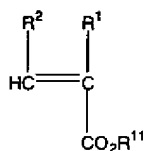
五、發明說明 (11)

中之 1 種或 2 種以上作為構成單位。

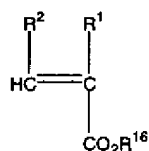
【化 1 1】



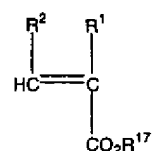
(2)



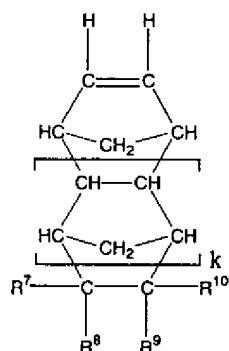
(3)



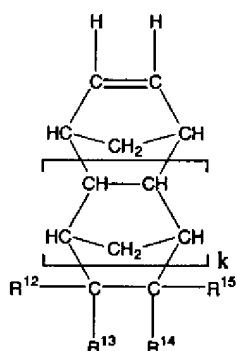
(4)



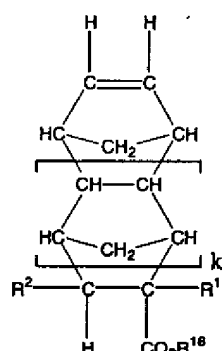
(5)



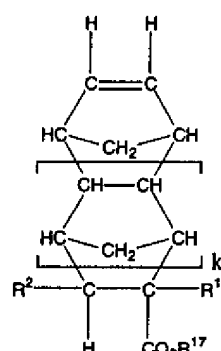
(6)



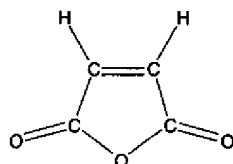
(7)



(8)

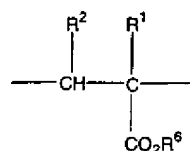


(9)

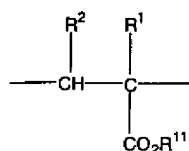


(10)

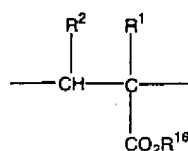
【化 1 2】



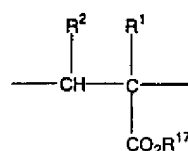
(2a)



(3a)



(4a)



(5a)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(6a)



(6a-1)



五、發明說明 (13)

式中， R^1 、 R^2 具有與上記相同之內容； R^6 為氫原子或碳數1至15之羧基或含羥基之1價烴基（較佳為直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基），具體例如羧乙基、羧丁基、羧環戊基、羧環己基、羧降冰片烷基、羧金剛烷基、羥乙基、羥丁基、羥環戊基、羥環己基、羥降冰片烷基、羥金剛烷基等； R^7 至 R^{10} 中至少1個為碳數1至15之羧基或含有羥基之1價烴基（較佳為直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基）；其他為各自獨立之氫原子或碳數1至15之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基；碳數1至15之羧基或含有羥基之1價烴基之具體例如羧基、羧甲基、羧乙基、羧丁基、羥甲基、羥乙基、2-羥乙氧羰基、4-羧丁氧羰基、2-羥乙氧羰基、4-羥丁氧羰基、羧環戊基氧羰基、羧環己基氧羰基、羧降冰片烷基氧羰基、羧金剛烷基氧羰基、羥環戊基氧羰基、羥環己基氧羰基、羥降冰片烷基氧羰基、羥金剛烷基氧羰基等；碳數1至15之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基之具體例如與 R^5 所示之例示為相同之內容； R^7 至 R^{10} 可相互形成環，此時 R^7 至 R^{10} 中至少1個為碳數1至15之羧基或含有羥基之2價烴基（較佳為直鏈狀或支鏈狀之伸烷基），其他為各自獨立之單或碳數1至15之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基；含有碳數1至15之羧基或烴基之2價烴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價烴基之例示中去除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^5 所示之例示去除1個氫原子

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

後所得之取代基等。

R^{11} 為含有碳數 3 至 15 之具有 $-CO_2-$ 部分構造之 1 價烴基，具體之例如 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-基甲基、5-甲基-2-二氧五環烷-5-基等； R^{12} 至 R^{15} 中至少 1 個為含有碳數 2 至 15 之具有 $-CO_2-$ 部分構造之 1 價烴基，其他為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基；含有碳數 2 至 15 之具有 $-CO_2-$ 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 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基之具體例示如 R^5 所示例之相同取代基； R^{12} 至 R^{15} 可相互形成環，此時 R^{12} 至 R^{15} 中至少 1 個為含有碳數 1 至 15 之具有 $-CO_2-$ 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；含有碳數 1 至 15 之具有 $-CO_2-$ 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、1-二氧代-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、及由上記具有 $-CO_2-$ 部分構造之 1 價烴基中所例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

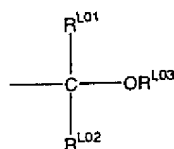
五、發明說明 (15)

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 R¹⁵ 所示之例示去除 1 個氫原子後所得之取代基等。

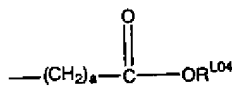
R¹⁶ 為碳數 7 至 15 之多環式羥基或含多環式羥基之烷基，具體之例如降冰片烷基、二環〔3.3.1〕壬基、三環〔5.2.0^{2.6}〕癸基、金剛烷基、乙基金剛烷基、丁基金剛烷基、降冰片烷基甲基、金剛烷基甲基等；R¹⁷ 為酸不穩定基；k 為 0 或 1。

R¹⁷ 之酸不穩定基之具體例如下式 (L1) 至 (L4) 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。

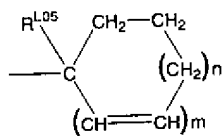
【化 14】



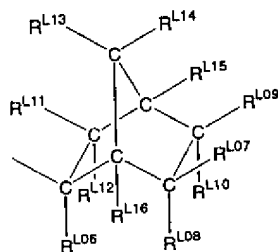
(L1)



(L2)



(L3)



(L4)

式中，R^{L01}、R^{L02} 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，其具體例如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

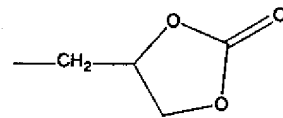
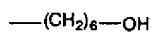
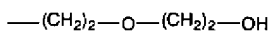
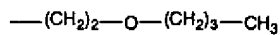
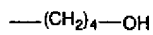
訂

線

五、發明說明 (16)

t e r t - 丁基、環戊基、環己基、2 - 乙基環己基、N - 辛基等； R^{L03} 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。

【化 15】



R^{L01} 與 R^{L02} 、 R^{L01} 與 R^{L03} 、 R^{L02} 與 R^{L03} 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^{L04} 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 (L1) 所示取代基、三級烷基之具體例如 t e r t - 丁基、t e r t - 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 - t e r t - 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 -

(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)

二氧五環烷 - 4 - 基等。a 為 0 至 6 之整數。

R^{L05} 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、n-己基、環戊基、環己基、環戊甲基、環戊乙基、環己甲基、環己乙基等。可被取代之芳基之具體例示如苯基、甲苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基等。m 為 0 或 1，n 為 0、1、2、3 中之任一數目，且滿足 $2m + n = 2$ 或 3 之數目。

R^{L06} 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，其具體之內容如

R^{L05} 為所示之例示。 R^{L07} 至 R^{L16} 、為各自獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之可含有雜原子之 1 價烴基，如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、tert-戊基、n-戊基、n-己基、n-辛基、n-壬基、n-癸基、環戊基、環己基、環戊甲基、環戊乙基、環戊丁基、環己甲基、環己乙基、環己丁基等直鏈狀、支鏈狀、環狀之烷基，其中部分之氫原子可被烴基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、噁基、胺基、烷胺基、腈基、氫硫基、烷硫基、磺基所取代。 R^{L07} 至 R^{L16} 可相互形成環（例如 R^{L07} 與 R^{L08} 、 R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L08} 與 R^{L010} 、 R^{L09} 與 R^{L10} 、 R^{L11} 與 R^{L12} 、 R^{L13} 與 R^{L14} 等），此時為可含有碳數 1 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

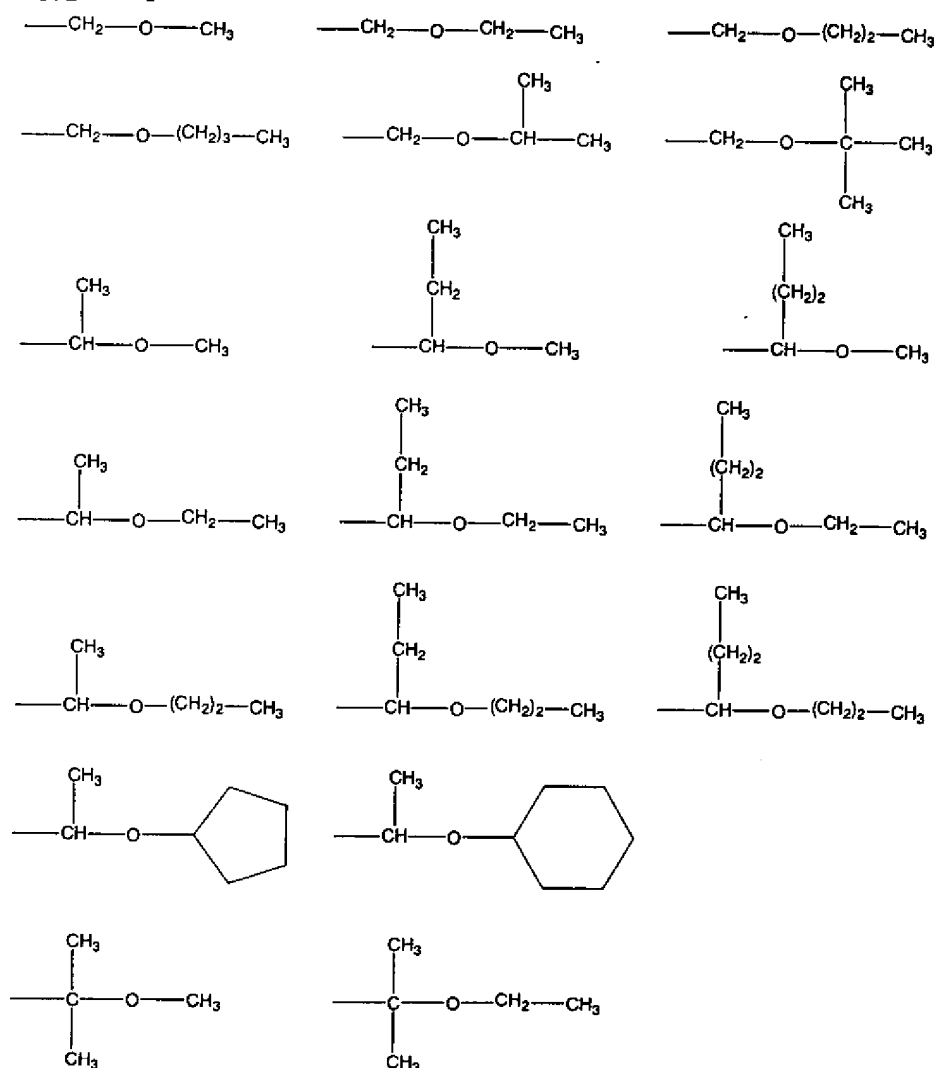
線

五、發明說明 (18)

15 之雜原子的 2 價烴基，其係與將上記之 1 價烴基所示例示之取代基中去除 1 個氫原子之例示相同。又， R^{L07} 至 R^{L16} 中相鄰接碳鍵之結並未夾有其他原子，其亦可以形成雙鍵鍵結（例如， R^{L07} 與 R^{L09} 、 R^{L09} 與 R^{L15} 、 R^{L13} 與 R^{L15} 等）。

上式 (L1) 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。

【化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 (19)

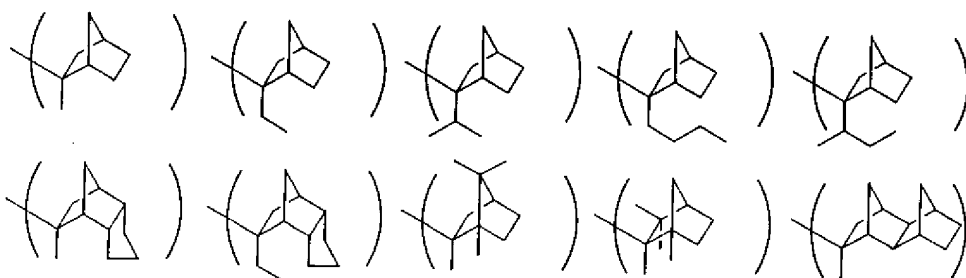
上記式 (L 1) 所示酸不穩定基中之環狀取代基之具體例如四氫呋喃 - 2 - 基、2 - 甲基四氫呋喃 - 2 - 基、四氫吡喃 - 2 - 基、2 - 甲基四氫吡喃 - 2 - 基等。

上記式 (L 2) 所示酸不穩定基中之具體例如 *tert* - 丁氧羰基、*tert* - 丁氧羰甲基、*tert* - 戊氧羰基、*tert* - 戊氧羰甲基、1, 1 - 二乙基丙氧羰基、1, 1 - 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、1 - 乙氧乙氧羰甲基、2 - 四氫吡喃氧羰甲基、2 - 四氫呋喃氧羰甲基等。

上記式 (L 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 - *sec* - 丁基環戊基、1 - 甲基環己基、1 - 乙基環己基、3 - 甲基 - 1 - 環戊烯 - 3 - 基、3 - 乙基 - 1 - 環戊烯 - 3 - 基、3 - 甲基 - 1 - 環己烯 - 3 - 基、3 - 乙基 - 1 - 環己烯 - 3 - 基等。

上記式 (L 4) 所示酸不穩定基之具體例示如下記取代基所示。

【化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 (20)

本發明之高分子化合物之製造方法，係將上記式 (1) 之含內酯化合物作為第 1 單體，配合 1 種以上由上記式 (2) 至 (10) 所示化合物中所選出之化合物作為第 2 個以後之單體以進行共聚反應而得。

共聚反應中，可以適當調整各單體之方式而製得可在作為抗蝕材料時發揮出良好性能之高分子化合物。

此時，本發明之高分子化合物可在

(i) 上記式 (1) 之單體

(ii) 上記式 (2) 至 (10) 之單體

以外，亦可再加上

(iii) 上記 (I)、(ii) 以外之含有碳—碳雙鍵之單體，例如甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、馬來酸二甲酯、依康酸二甲酯等取代之丙烯酸酯類，馬來酸、富馬酸、依康酸等不飽和羧酸，降冰片烷、降冰片烷—5—羧酸甲酯等經取代之降冰片烷類，無水依康酸等不飽和酸無水物，或其他單體進行共聚。

本發明之高分子化合物，係含有

(I) 以上式 (1) 之單體為基礎所得之式 (1a-1) 或 (1a-2) 之構成單位，0 莫爾 % 以上至 100 莫爾 %，較佳為 1 至 70 莫爾 %，更佳為 5 至 50 莫爾 %；

(II) 1 種或 2 種以上之以上式 (2) 至 (10) 之單體為基礎所得之式 (2a) 至 (10a) 之構成單位，0 莫爾 % 以上、100 莫爾 % 以下，較佳為 1 至 95 莫爾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

%，更佳為 5 至 90 莫爾%；且必要時，可再含有

(III) 1 種或 2 種以上之上記 (iii) 之單體為基礎所得之構成單位，0 至 80 莫爾%，較佳為 0 至 70 莫爾%，更佳為 0 至 50 莫爾%。

又，本發明之高分子化合物之重量平均分子量為 1,000 至 500,000，較佳為 3,000 至 100,000。若超出此範圍時，會使耐蝕刻性極端降低，且不能確保曝光前後之溶解速度差而造成解像降低。

又，本發明提供一種使用含有上記式 (1) 之含內酯化合物及碳-碳雙鍵鍵結之其他化合物（例如上記 (ii) 及/或 (iii) 之單體）以進行自由基聚合或陰離子聚合為特徵之高分子化合物之製造方法。

自由基聚合反應之反應條件為，(a) 溶劑係使用苯等烴類、四氫呋喃等醚類、乙醇等醇類、或甲基異丁酮等酮類，(b) 聚合起始劑係使用 2,2'-偶氮雙異丁腈等偶氮化合物，或過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等過氧化物，(c) 反應溫度保持在 0℃ 至 100℃ 之範圍，(d) 反應時間以在 0.5 小時至 48 小時間之範圍為佳，但反應並不限定在此範圍以內。

陰離子聚合反應之反應條件為，(a) 溶劑係使用苯等烴類、四氫呋喃等醚類、或液態胺，(b) 聚合起始劑係使用鈉、鉀等金屬，n-丁基鋰、sec-丁基鋰等鹼金屬，縮酮，或格利雅反應劑，(c) 反應溫度保持在 -78℃ 至 0℃ 之範圍，(d) 反應時間以在 0.5 小時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (2)

至 48 小時之範圍，(e) 停止劑使用甲醇等提供陽離子之化合物，碘化甲酯等鹵化物，或其他親電子性物質等為佳，但反應條件並不僅限定在此範圍以內。

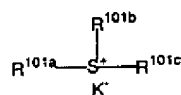
本發明之高分子聚合物極適合用於作為抗蝕材料之基礎聚合物，本發明即是提供一種以含有此高分子化合物為特徵之抗蝕材料。

又，本發明提供一種包含此一高分子化合物及，具有可感應高能量線或電子線以產生酸之化合物，與有機溶劑為特徵之抗蝕材料。

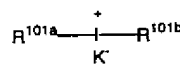
本發明所使用之可感應高能量線或電子線以產生酸之化合物（以下簡稱酸產生劑），例如，

- i、下記式 (Pla-1)、(Pla-2) 或 (plb) 之鎨鹽，
- ii、下記式 (P2) 之二偶氮甲烷衍生物，
- iii、下記式 (P3) 之乙二肟衍生物，
- 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，
- viii、硝基苄基磺酸酯衍生物，
- ix、磺酸酯衍生物，

【化 18】



Pla-1



Pla-2

五、發明說明 (23)

(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、氧化烷基或氧化烯基，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 - $tert$ -丁氧基苯基、 m - $tert$ -丁氧基苯基等烷氧基苯基，2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4- $tert$ -丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等烷基苯基、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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

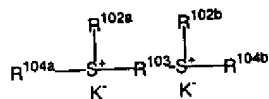
訂

線

五、發明說明 (24)

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。

【化 19】



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； R^{103} 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、sec-丁基、tert-丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環丙甲基、4-甲基環己基、環己基甲基等。 R^{103} 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^{101a} 、 R^{101b} 之具體例如 2-氧代丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

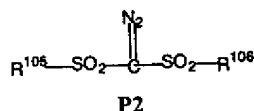
訂

線

五、發明說明 (25)

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。

【化20】



(式中， R^{105} 、 R^{106} 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 R^{105} 、 R^{106} 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、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)

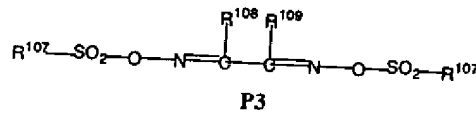
裝

訂

線

五、發明說明 (26)

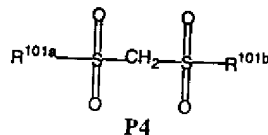
【化21】



(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。)

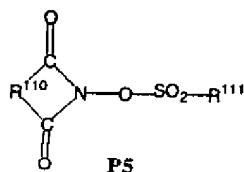
R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} 之烷基、芳基、鹵化芳基、芳烷基之例示與 R^{105} 、 R^{106} 之說明內容相同；又， R^{108} 、 R^{109} 之伸烷基則如伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基等。

【化22】



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

【化23】



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (27)

(式中， R^{110} 為碳數 6 至 10 之伸芳基、碳數 1 至 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} - 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填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

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鎗、三氟甲烷磺酸 (*p*-*tert*-丁氧苯基) 苯基碘鎗、*p*-甲苯磺酸二苯基碘鎗、*p*-甲苯磺酸 (*p*-*tert*-丁氧苯基) 苯基碘鎗、三氟甲烷磺酸三苯基鎗、三氟甲烷磺酸 (*p*-*tert*-丁氧苯基) 二苯基鎗、三氟甲烷磺酸雙 (*p*-*tert*-丁氧苯基) 苯基鎗、三氟甲烷磺酸三 (*p*-*tert*-丁氧苯基) 鎗、*p*-甲苯磺酸三苯基鎗、*p*-甲苯磺酸 (*p*-*tert*-丁氧苯基) 二苯基鎗、*p*-甲苯磺酸雙 (*p*-*tert*-丁氧苯基) 苯基鎗、*p*-甲苯磺酸三 (*p*-*tert*-丁氧苯基) 鎗、九氟丁烷磺酸三苯基鎗、丁烷磺酸三苯基鎗、三氟甲烷磺酸三甲基鎗、*p*-甲苯磺酸三甲基鎗、三氟甲烷磺酸環己甲基 (2-羰環己基) 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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (29)

苯基銑、三氟甲烷磺三萆基銑、三氟甲烷磺酸環己甲基(2-羰環己基)銑、三氟甲烷磺酸(2-降冰片烷基)甲基(2-羰環己基)銑、乙烯雙〔甲基(2-羰環戊基)銑三氟甲烷磺酸酯〕、1,2-萆基羰甲基四氫硫鹽三聚物等鎧鹽、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 -二甲基乙二肟、雙-o-(p-甲苯磺醯基)- α -二苯基乙二肟、雙-o-(p-甲苯磺醯基)- α -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-丁基磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-o-(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(30)

丁烷磺醯基) - α - 二乙基乙二肟、雙 - o - (n - 丁烷磺醯基) - 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 - 丁基苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (二甲苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (苄烷磺醯基) - α - 二甲基乙二肟衍生物；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 - 環己基羧基 - 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 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

(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)

等磺酸酯衍生物。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-羥基馬來琥珀亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基馬來琥珀亞胺乙烷磺酸酯、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銻、三氟甲烷磺酸(p-tert-丁氧苯基)二苯基銻、三氟甲烷磺酸三(p-tert-丁氧苯基)銻、p-甲苯磺酸三苯基銻、p-甲苯磺酸

(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)

(p - t e r t - 丁氧苯基) 二苯基鎢、p - 甲苯磺酸三 (p - t e r t - 丁氧苯基) 鎢、三氟甲烷磺酸三萘基鎢、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 (s e c - 丁基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (n - 丙基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (異丙基磺醯基) 二偶氮甲烷、雙 (t e r t - 丁基磺醯基) 二偶氮甲烷等二偶氮甲烷衍生物；雙 - o - (p - 甲苯磺醯基) - α - 二甲基乙二肟、雙 - o - (n - 丁基磺醯基) - 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 - 羥基琥珀亞胺甲烷磺酸酯、N - 羥基琥珀亞胺苯磺酸酯等 N - 羥基琥珀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。

(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)

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 ~ 1.5 份，更佳為 0.5 ~ 8 份。少於 0.1 份時會使感度不佳，多於 1.5 份時會因鹼溶解速度降使解像降低，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，只要是可以溶解基礎樹脂、酸產生劑、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 t e r t - 丁酯、丙酸 t e r t - 丁酯、丙酸乙二醇 - 單 - t e r t 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，此些溶劑中對抗蝕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 份為佳。

本發明之抗蝕材料，可再添加除本發明之高分子化合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

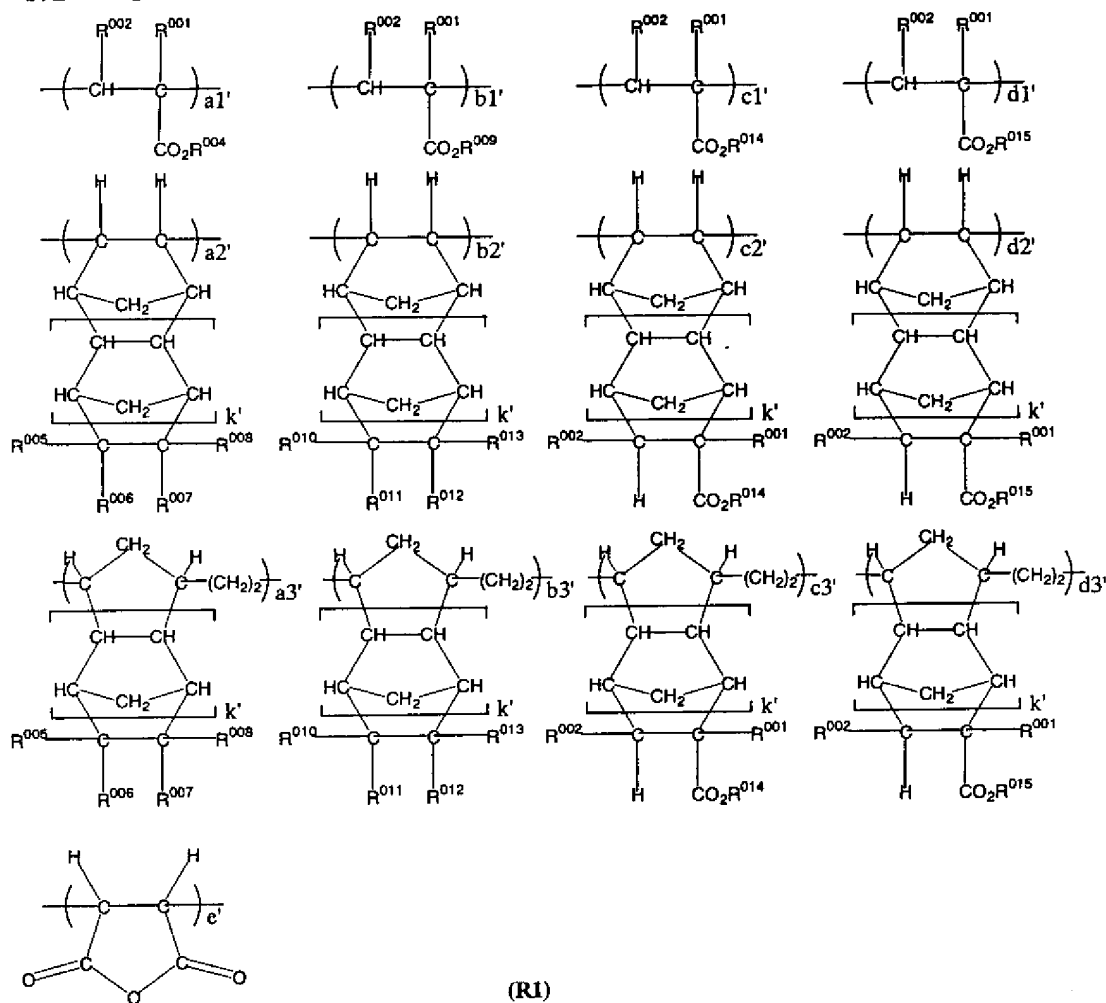
裝 訂 線

五、發明說明 (34)

物以外之另外高分子化合物。

除本發明之高分子化合物以外之另外高分子化合物的具體例，如具有下記式 (R1) 及 / 或 (R2) 所示單位之重量平均分子量 1,000 ~ 500,000，較佳為 5,000 ~ 100,000 之高分子化合物，但並不受此內容所限制。

【化24】



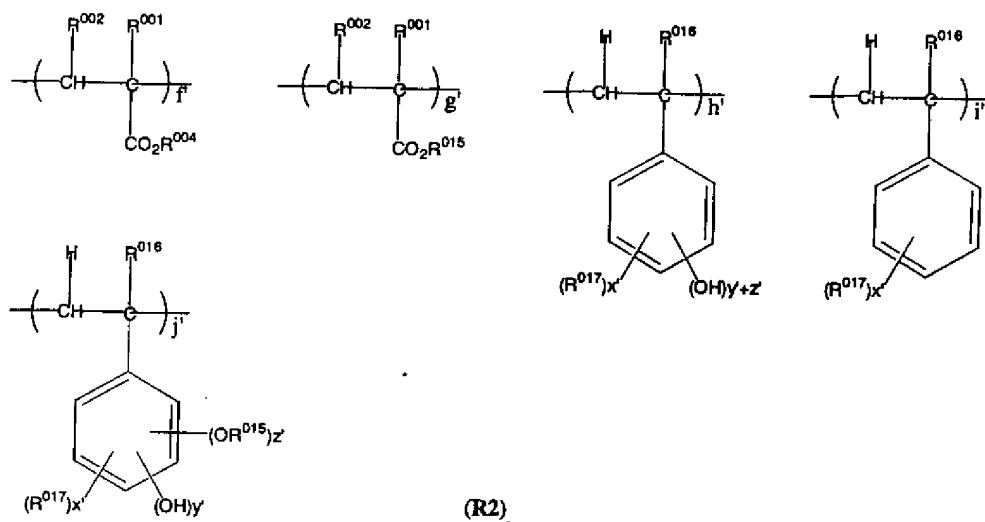
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (35)



(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)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

(式中， R^1 為氫原子、甲基或 $CH_2CO_2R^{003}$ ；
 R^{002} 為氫原子、甲基或 CO_2R^{003} ； R^{003} 為碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； R^{004} 為氫原子或碳數 1 至 15 之羧基或含有羥基之 1 價烴基； R^{005} 至 R^{008} 中至少 1 個為碳數 1 至 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 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基； R^{005} 至 R^{008} 可相互形成環，此時 R^{005} 至 R^{008} 中至少 1 個為碳數 1 至 15 之羧基或含有烴基之 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； R^{009} 為含有碳數 3 至 15 之具有 $-CO_2-$ 部分構造之 1 價烴基；
 R^{010} 至 R^{013} 中至少 1 個為含有碳數 2 至 15 之具有 $-CO_2-$ 部分構造之 1 價烴基，其他為各獨立之氫原子或碳數 1 至 15 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； R^{010} 至 R^{013} 可相互形成環，此時 R^{010} 至 R^{013} 中至少 1 個為含有碳數 1 至 15 之具有 $-CO_2-$ 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； R^{014} 為碳數 7 至 15 之多環式烴基或含多環烴基之烷基； R^{015} 為酸不穩定基； R^{016} 為氫原子或甲基； R^{017} 為碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基； 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 以上以下之數，且滿足 $a_1' + a_2' + a_3' + b_1' + b_2' + b_3' +$

(裝訂線)

五、發明說明 (37)

$c_1 + c_2 + c_3 + d_1 + d_2 + d_3 + e = 1$; f 、 g 、 h 、 i 、 j 爲 0 以上 1 以下之數，且滿足 $f + g + h + i + j = 1$ 之數。

又，其各自取代基之具體例如 $R^1 \sim R^{17}$ 所示之內容。

本發明之高分子化合物與其他高分子化合物之配合比例，以 10 : 90 至 90 : 10，又以 20 : 80 至 80 : 20 之重量比範圍爲最佳。若本發明之高分子化合物之配合比例低於此範圍時，作爲光阻材料時並不能得到佳之性能。又，可對上述配合比例作適當之變更，以對抗蝕材料之性能進行調整。

上記高分子化合物並不限定添加一種，亦可添加 2 種以上。以可以使用多數種高分子化合物之方式對光阻材料之性能進行調整。

本發明之抗蝕材料可再添加溶解控制劑，溶解控制劑爲重量平均分子量 100 ~ 1,000，更佳爲 150 ~ 800 且分子內具有 2 個以上苯酚性羥基之化合物，且該苯酚性羥基中氫原子酸不穩定基以全體平均 0 ~ 100 莫耳 % 之比例，或分子內具有羧基之化合物知該羧基之氫原子受酸不穩定基以全體平均 80 ~ 100 莫耳 % 比例所取代的化合物。

又，苯酚性羥基或羧基中氫原子之酸不穩定基的取代比例爲，平均爲苯酚性羥基全體之 0 莫耳 % 以上，較佳爲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

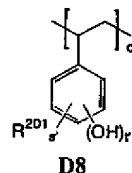
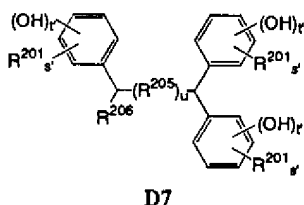
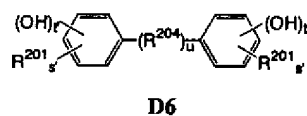
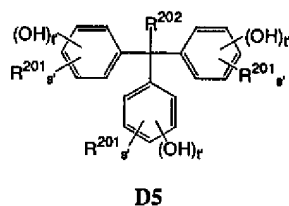
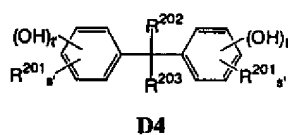
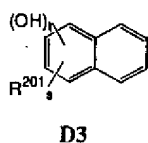
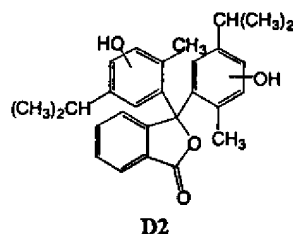
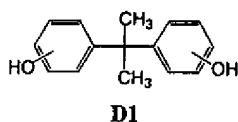
線

五、發明說明 (38)

30 莫耳% 以上，又其上限為 100 莫耳%，最佳為 80 莫耳%。

此時，具有 2 個以上苯酚性羥基之化合物或具有羧基之化合物，例如下式 (D1 ~ (D14) 所示化合物。

【化 25】



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

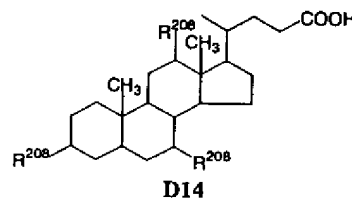
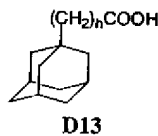
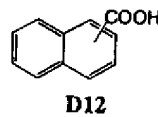
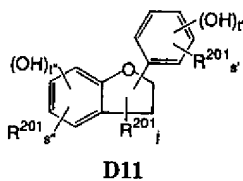
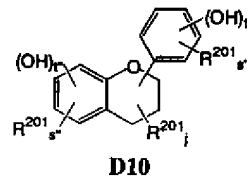
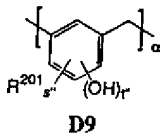
裝

訂

線

五、發明說明 (39)

【化26】



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(式， R^{201} 、 R^{202} 各自為氫原子、或碳數1至8之直鏈狀或支鏈狀或烯基； 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 $-(R^{207})_nCOOH$ ； R^{204} 為 $-(CH_2)_i$ 、 $-(i=2\sim10)$ 、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'

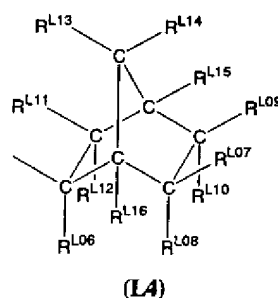
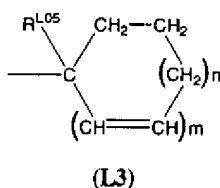
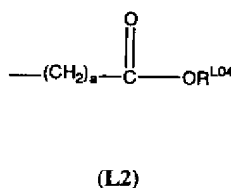
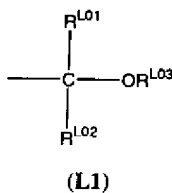
五、發明說明 (40)

+ t' = 5, s'' + t'' = 4, 且苯酚骨架中至少具有一個羟基之數; 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} 例如為氫原子、甲基、乙基、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、各自受羟基取代之苯基、萘基等。

其中, 溶解控制劑之酸不穩定基例如下記式 (L 1) ~ (L 4) 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。

【化 27】



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

五、發明說明 (41)

其中， $R^{101} \sim R^{102}$ 、 a 、 m 、 n 之定義及具體例如上記內容所示。

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，會產生圖型之膜衰減，而使解像度降低之情形。

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，本發明之抗蝕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抗蝕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抗蝕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、 t -丁基胺、戊基胺、 t -戊基胺、環

(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)

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、四乙基戊胺等；第2級脂肪胺族類例如，二甲基胺、二乙基胺、二-n-丙基胺、二異丙基胺、二-n-丁基胺、二異丁基胺、二-sec-丁基胺、二戊基胺、二環戊基胺、二己基胺、二環己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、二月桂基胺、二鯨蠟基胺、N，N-二甲基亞甲基二胺、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、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）、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (43)

二苯基 (p-甲苯基) 胺、甲基二苯基胺、三苯基胺、亞苯基二胺、萘基胺、二氨基萘、吡咯衍生物 (例如吡咯、2H-吡咯、1-甲基吡咯、2,4-二甲基吡咯、2,5-二甲基吡咯、N-甲基吡咯等)、噁唑衍生物 (例如噁唑、異噁唑等)、噻唑衍生物 (例如噻唑、異噻唑等)、咪唑衍生物 (例如咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑等)、吡唑衍生物、呋喃衍生物、吡咯啉衍生物、(例如吡咯啉、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-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、喹啉衍生物、喹啉衍生物、喹啉衍生物、酞嗪衍生物、嘌呤衍生物、喋啶衍生物、咪唑衍生物、菲繞啉衍生物、吡啶衍生物、吩嗪衍生物、1,10-菲繞啉衍生物、腺嘌呤衍生物、腺苷衍生物、鳥嘌呤衍生物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

、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，例如氮安安息香酸、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-噻啉二醇、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)肽醯亞胺、N-(2-羥乙基)異尼古丁醯胺等等。醯胺衍生物例如，甲醯胺、N-甲基醯胺、N,N-二甲基醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

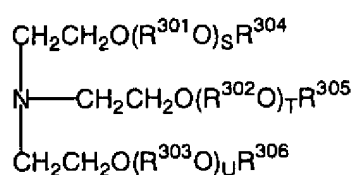
線

五、發明說明(45)

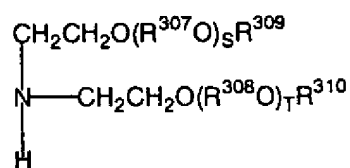
、馬來亞胺等等。

又，可再添加式(B1)及(B2)所示鹼性化合物。

[化28]



B1



B2

(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^{301} 、 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(46)

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、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、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(47)

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、鹽胺衍生物、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、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0.001~10份。添加量未達0.001份時添加劑之效果未能充分發揮，超過10份時解像度或感度會降低。

又，本發明之抗蝕材料，可再添加分子內具有 $\equiv C-COOH$ 基之化合物。

分子內具有 $\equiv C-COOH$ 基之化合物，例如可使用由下記I群及II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PED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(A1)~(A10)所示化合物中苯酚性羥基中氫原子之一部份或全部受 $-R^{401}-COOH$ (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

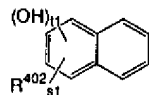
五、發明說明 (48)

R^{101} 為碳數 1 ~ 10 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 $\equiv -COOH$ 所示基團 (D) 之莫耳比 $C / (C + D) = 0.1 \sim 1.0$ 之化合物。

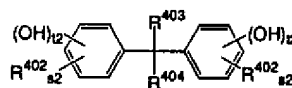
〔II 群〕

下式 (A11)、(A25) 所示之化合物。

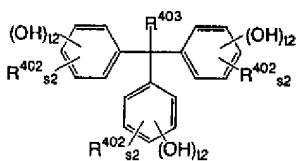
〔化29〕



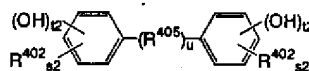
A1



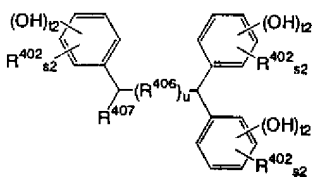
A2



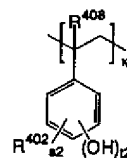
A3



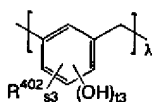
A4



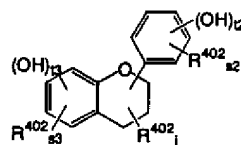
A5



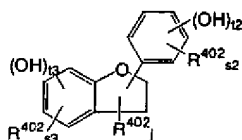
A6



A7



A8



A9



A10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

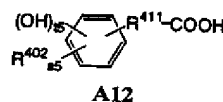
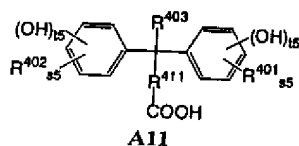
訂

線

五、發明說明 (49)

(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； 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 (A6) 化合物中重量平均分子量為 1,000 ~ 5,000 之數； λ 為式 (A7) 化合物中重量平均分子量為 1,000 ~ 10,000 之數。)

【化30】



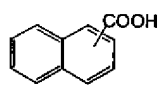
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

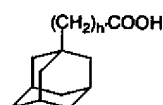
訂

線

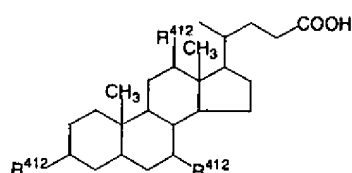
五、發明說明 (50)



A13



A14

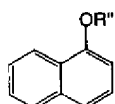


A15

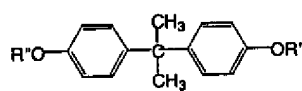
(R^{402} 、 R^{403} 、 R^{411} 具有與前記內容相同之意義； R^{412} 為氫原子或羥基； s_5 、 t_5 為 $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ 且為滿足 $s_5 + t_5 = 5$ 之數。)

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

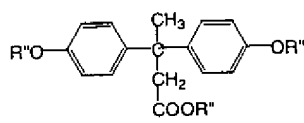
【化31】



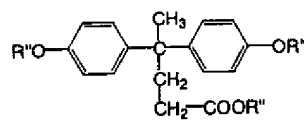
AI-1



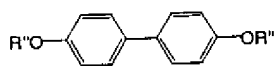
AI-2



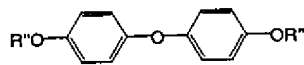
AI-3



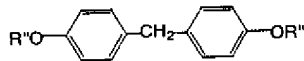
AI-4



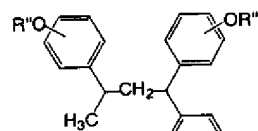
AI-5



AI-6



AI-7



AI-8

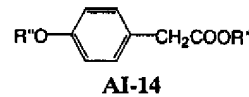
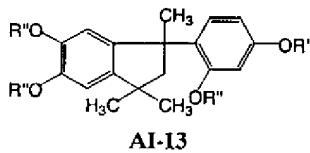
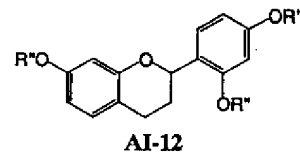
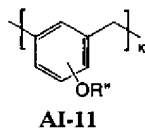
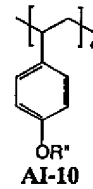
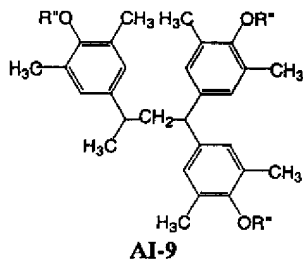
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

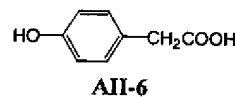
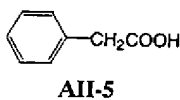
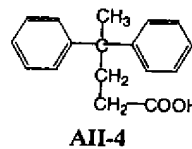
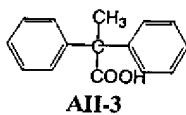
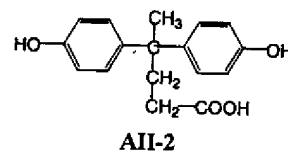
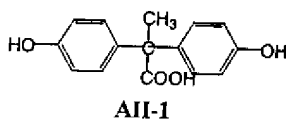
線

五、發明說明 (51)



(其中 R'' 為氫原子或 CH_2COOH 基，各化合物中 R'' 之 10 ~ 100 莫耳 % 為 CH_2COOH 基， α 、 k 具有與前述內容相同之意義。)

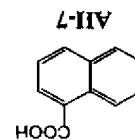
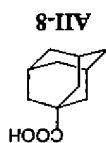
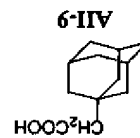
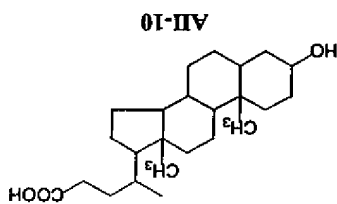
【化 3 2】



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

五、發明說明 (52)



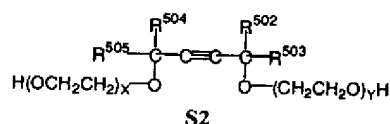
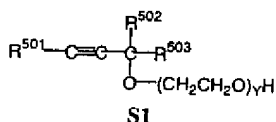
其中，上記分子內具有 $\equiv C - COOH$ 基之芳香族化合物，可單獨 1 種或 2 種以上組合使用。

上述分子內具有 $\equiv C - COOH$ 基之芳香族化合物的添加量，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 份時會使抗蝕材料之解像性降低。

又，本發明之抗蝕材料，可再添加作為添加劑成份之炔醇衍生物，此一添加可提高保存之安定性。

炔醇衍生物以使用下式 (s1)、(s2) 所示化合物為佳。

【化33】



(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。 $0 \leq x \leq 30$ ， $0 \leq$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(63)

$Y \leq 30, 0 \leq X + Y \leq 40$)。

炔醇衍生物較佳者為過苯酚 61，過苯酚 82，過苯酚 104，過苯酚 104E，過苯酚 104H，過苯酚 104A，過苯酚 TG，過苯酚 PC，過苯酚 440，過苯酚 465，過苯酚 485（氣體製造及化學公司製）、過苯酚 E1004（日信化學工業（株）製）等。

上記炔醇衍生物之添加量，以對抗蝕組成物 100 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。

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

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (54)

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。

使用本發明之抗蝕材料以形成圖型之方法，可採用公知之石版印刷技術等等，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 $80 \sim 130^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 5$ 分鐘先行預熱，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線等高能線或電子射線在曝光量為 $10 \sim 100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 左右下照射後，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)等鹼性水溶液之顯影液，以 $0.1 \sim 3$ 分鐘、較佳為 $0.5 \sim 2$ 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線中 $248 \sim 193 \text{ nm}$ 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]

(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)

使用本發明高分子化合物作為基礎樹脂之抗蝕材料，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 Ar F 激元激光、Kr 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板為垂直之圖型。

〔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〕

本發明之含內酯化合物及含其高分子化合物，係依以下方法所合成。

〔合成例 1 - 1〕 Monomer1 之合成

將 324.3 g 丙烯酸溶解於 300 ml 之苯中。其後於 40℃ 下、以 2 小時時間將 327.2 g 之環戊二烯滴入此反應混合液中。滴入後於室溫下持續攪拌 12 小時，其後於減壓下進行濃縮，得 608.5 g 之 5 - 降冰片烷基 - 2 - 羧酸。產率為 97.9%。

取 328.2 g 之 5 - 降冰片烷基 - 2 - 羧酸與 240.6 g 之蟻酸混合。其後於 50℃ 下、以 6 小時時間將 254.5 g 之 35% 過氧化氫水溶液滴入此反應混合液中。滴入後，將此反應混合物置於 1.5 L 之水與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (56)

0.8 kg 之亞硫酸鈉之聚合物中。使用 1 L 之醋酸乙酯進行 3 次萃取，有機相經水洗後乾燥，並於減壓下濃縮。將所得殘留物溶於 1.2 L 之甲醇溶液中，添加解媒量之碳酸鉀後，於室溫下攪拌 1 小時。於減壓下餾除甲醇後，進行一般之萃取處理、洗淨處理後，得 247.6 g 之 2-羥基-4-氧代三環〔4.2.1.0^{3,7}〕壬烷-5-酮。產率為 65.5%。

取 231.2 g 之 2-羥基-4-氧代三環〔4.2.1.0^{3,7}〕壬烷-5-酮與 227.2 g 之三乙胺溶解於 1 L 之二氯鉀烷中。其後於 15℃ 下、以 1 小時間將 188.2 g 之甲基丙烯酸氯化物滴入其中。滴入後，於室溫下攪拌 2 小時後，進行一般之萃取處理、洗淨處理，得 236.8 g 之甲基丙烯酸 5-氧代-4-氧代三環〔4.2.1.0^{3,7}〕壬烷-2-基 (Monomer)。產率為 71.0%。

¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz) : δ

1.64 (1H, ddd)、1.77 (1H, ddd)、1.92 (3H, d)、1.96~2.11 (2H, m)、2.52~2.61 (2H, m)、3.21 (1H, ddd)、4.55 (1H, d)、4.62 (1H, d)、5.59 (1H, t)、6.08 (1H, t) FT-IR (NaCl) : 1776 cm⁻¹、1712 cm⁻¹、1635 cm⁻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 (57)

[合成例 1 - 2] Monomeg 2 之合成

於 Monomer 1 之合成中，除將丙烯酸變為馬來酸二甲酯以外，其他皆重複相同方法變得 Monomeg 2。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz) : δ

1.80 (1 H, d d d), 1.93 (3 H, s),

1.96 (1 H, d d d), 2.78 (1 H, s),

2.91 (1 H, s), 3.09 (1 H, d),

3.24 (1 H, d) 3.09 (3 H, s), 4.59

(1 H, d), 4.66 (1 H, d), 5.61 (1 H

, t), 6.09 (1 H, t)

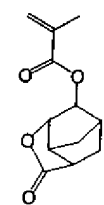
FT-IR (NaCl) : 1797 cm^{-1} , 1734

cm^{-1} , 1714 cm^{-1} , 1633 cm^{-1}

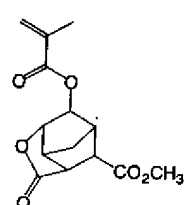
[合成例 1 - 3] Monomeg 3 ~ 8 之合成

使用相同方法製得 Monomeg 3 ~ 8。

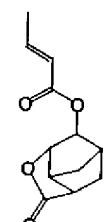
【化 3 4】



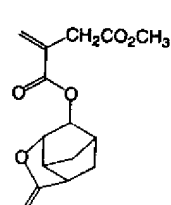
Monomer 1



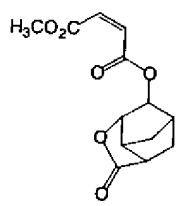
Monomer 2



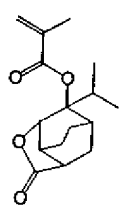
Monomer 3



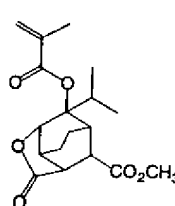
Monomer 4



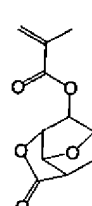
Monomer 5



Monomer 6



Monomer 7



Monomer 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 (58)

〔合成例 2 - 1〕 Polymer 1 之合成

將 88.8 g 之 Monomer 1、8.6 g 之甲基丙烯酸 - 3 - 羧基 - 1 - 甲基丙酯，78.1 g 之甲基丙烯酸 *tert* - 丁酯溶解於 2 L 四氫呋喃中，再加入 13.1 g 之 2,2' - 偶氮雙異丁腈。於 60℃ 下攪拌 15 小時後，於減壓下濃縮。將所得殘留物溶於 800 ml 四氫呋喃中，再滴入 20 L 之 *n* - 己烷中。濾取所生成之固形物，其後再以 20 L 之 *n* - 己烷洗淨，於 40℃ 下進行 6 小時之真空乾燥，得 101.2 g 下記式 Polymer 1 所示之高分子化合物。產率為 57.6%。

〔合成例 2 ~ 2〕 Polymer 2 之合成

將 112.0 g 之 Monomer 2、8.6 g 之甲基丙烯酸 - 3 - 羧基 - 1 - 甲基丙酯，78.1 g 之甲基丙烯酸 *tert* - 丁酯溶解於 2 L 四氫呋喃中，再加入 13.1 g 之 2,2' - 偶氮雙異丁腈。於 60℃ 下攪拌 15 小時後，於減壓下濃縮。將所得殘留物溶於 800 ml 四氫呋喃中，再滴入 20 L 之 *n* - 己烷中。濾取所生成之固形物，其後再以 20 L 之 *n* - 己烷洗淨，於 40℃ 下進行 6 小時之真空乾燥，得 106.8 g 下記式 Polymer 2 所示之高分子化合物。產率為 53.7%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

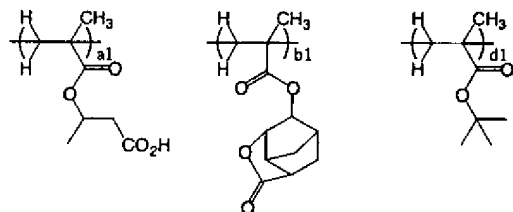
線

五、發明說明 (59)

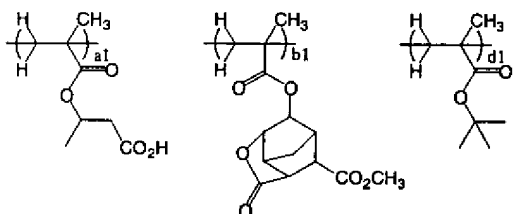
[合成例 2 - 3 ~ 40] Polymer 3 ~ 40 之合成

依上述相同之方法，製得 Polymer 3 ~ 40。

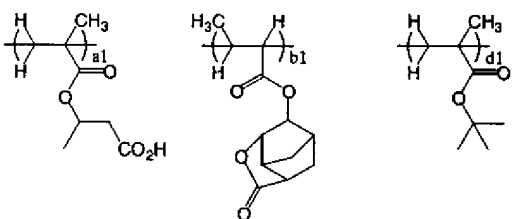
【化 35】



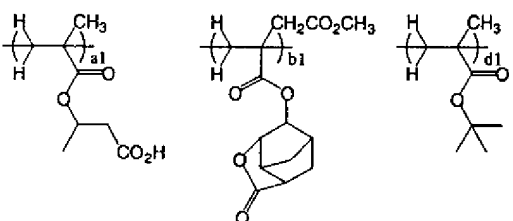
(Polymer 1)
(a1=0.05, b1=0.40, d1=0.55, Mw=8,800)



(Polymer 2)
(a1=0.05, b1=0.40, d1=0.55, Mw=9,900)



(Polymer 3)
(a1=0.05, b1=0.40, d1=0.55, Mw=9,100)



(Polymer 4)
(a1=0.05, b1=0.40, d1=0.55, Mw=9,900)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

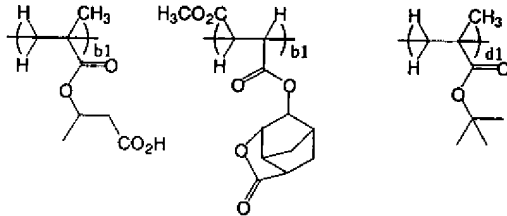
裝

訂

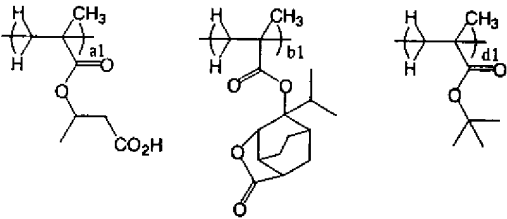
線

五、發明說明 (60)

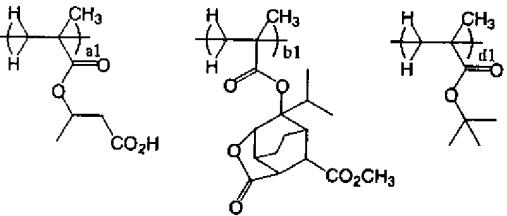
【化36】



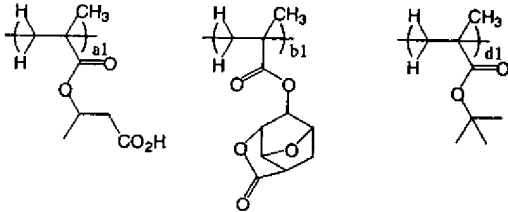
(Polymer 5)
(a1=0.05, b1=0.40, d1=0.55, Mw=9,900)



(Polymer 6)
(a1=0.05, b1=0.40, d1=0.55, Mw=9,900)



(Polymer 7)
(a1=0.05, b1=0.40, d1=0.55, Mw=11,100)



(Polymer 8)
(a1=0.05, b1=0.40, d1=0.55, Mw=8,800)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

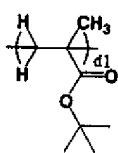
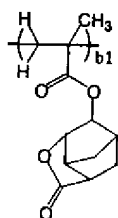
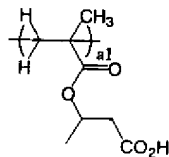
裝

訂

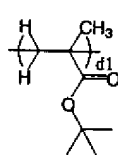
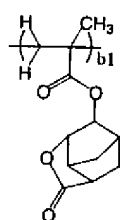
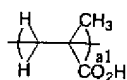
線

五、發明說明 (61)

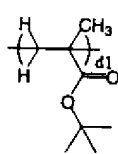
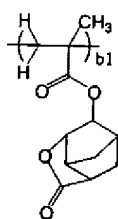
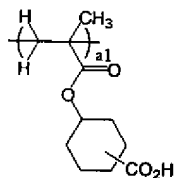
【化 37】



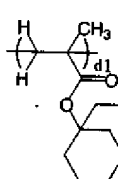
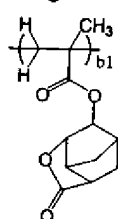
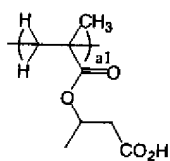
(Polymer 9)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=8,100)



(Polymer 10)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=7,600)



(Polymer 11)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=8,300)



(Polymer 12)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=10,000)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

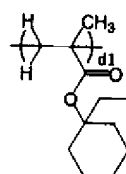
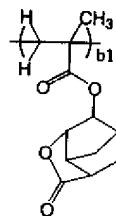
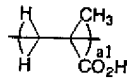
裝

訂

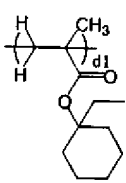
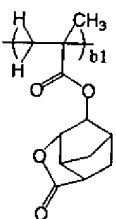
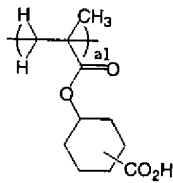
線

五、發明說明 (62)

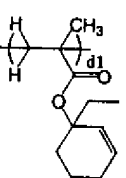
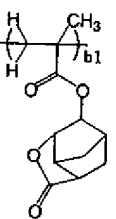
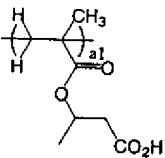
【化 38】



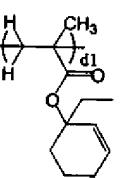
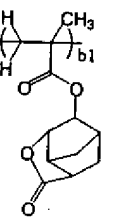
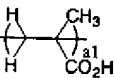
(Polymer 13)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,500)



(Polymer 14)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=10,200)



(Polymer 15)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,900)



(Polymer 16)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,500)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

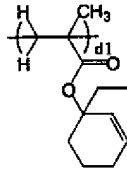
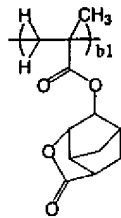
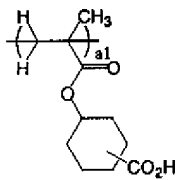
裝

訂

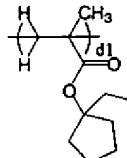
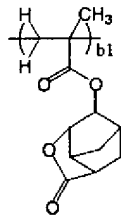
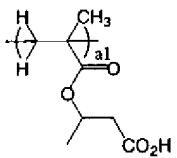
線

五、發明說明 (63)

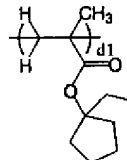
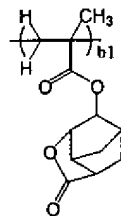
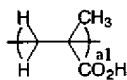
【化39】



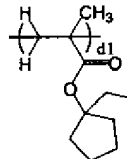
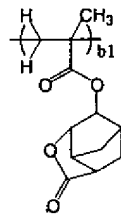
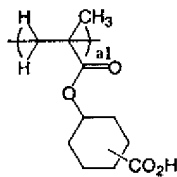
(Polymer 17)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=10,100)



(Polymer 18)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,500)



(Polymer 19)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,000)



(Polymer 20)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,700)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

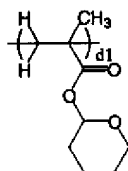
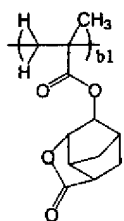
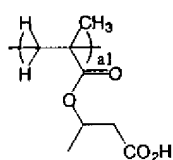
裝

訂

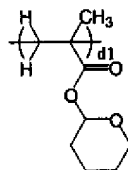
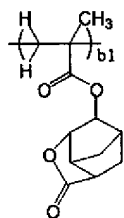
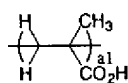
線

五、發明說明(64)

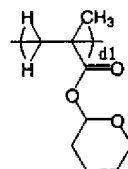
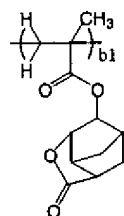
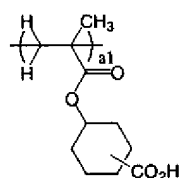
【化40】



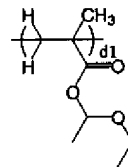
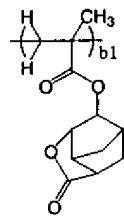
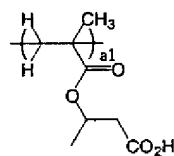
(Polymer 21)
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=19,200)



(Polymer 22)
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=18,200)



(Polymer 23)
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=19,600)



(Polymer 24)
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=18,600)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

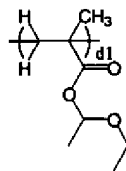
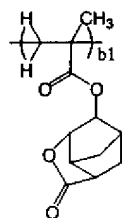
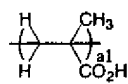
裝

訂

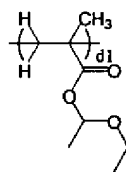
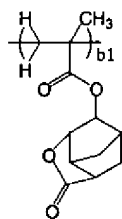
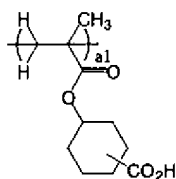
線

五、發明說明 (65)

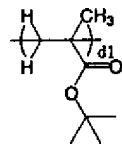
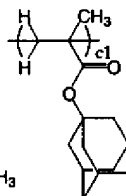
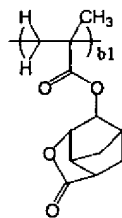
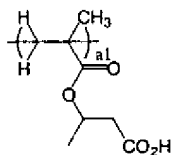
【化 4 1】



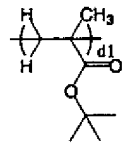
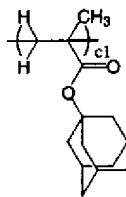
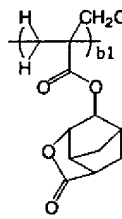
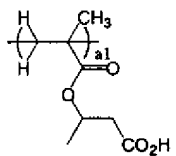
(Polymer 25)
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=17,600)



(Polymer 26)
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=19,000)



(Polymer 27)
(a1=0.05, b1=0.25, c1=0.30,
d1=0.40, Mw=15,200)



(Polymer 28)
(a1=0.05, b1=0.25, c1=0.30,
d1=0.40, Mw=15,200)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

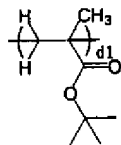
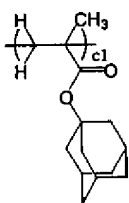
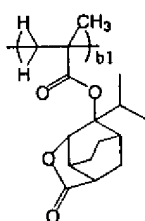
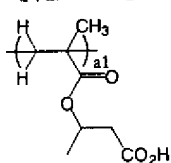
裝

訂

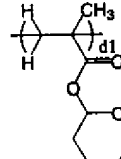
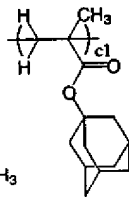
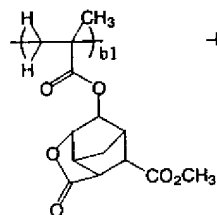
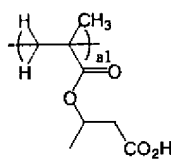
線

五、發明說明(66)

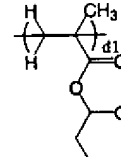
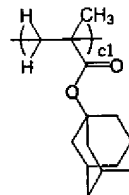
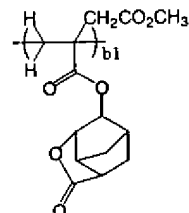
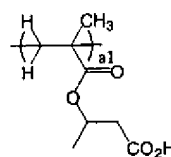
【化42】



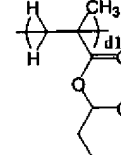
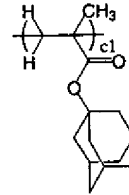
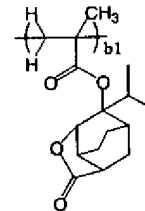
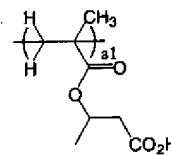
(Polymer 29)
(a1=0.05, b1=0.25, c1=0.30,
d1=0.40, Mw=15,200)



(Polymer 30)
(a1=0.05, b1=0.25, c1=0.30,
d1=0.40, Mw=15,900)



(Polymer 31)
(a1=0.05, b1=0.25, c1=0.30,
d1=0.40, Mw=15,900)



(Polymer 32)
(a1=0.05, b1=0.25, c1=0.30,
d1=0.40, Mw=15,900)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

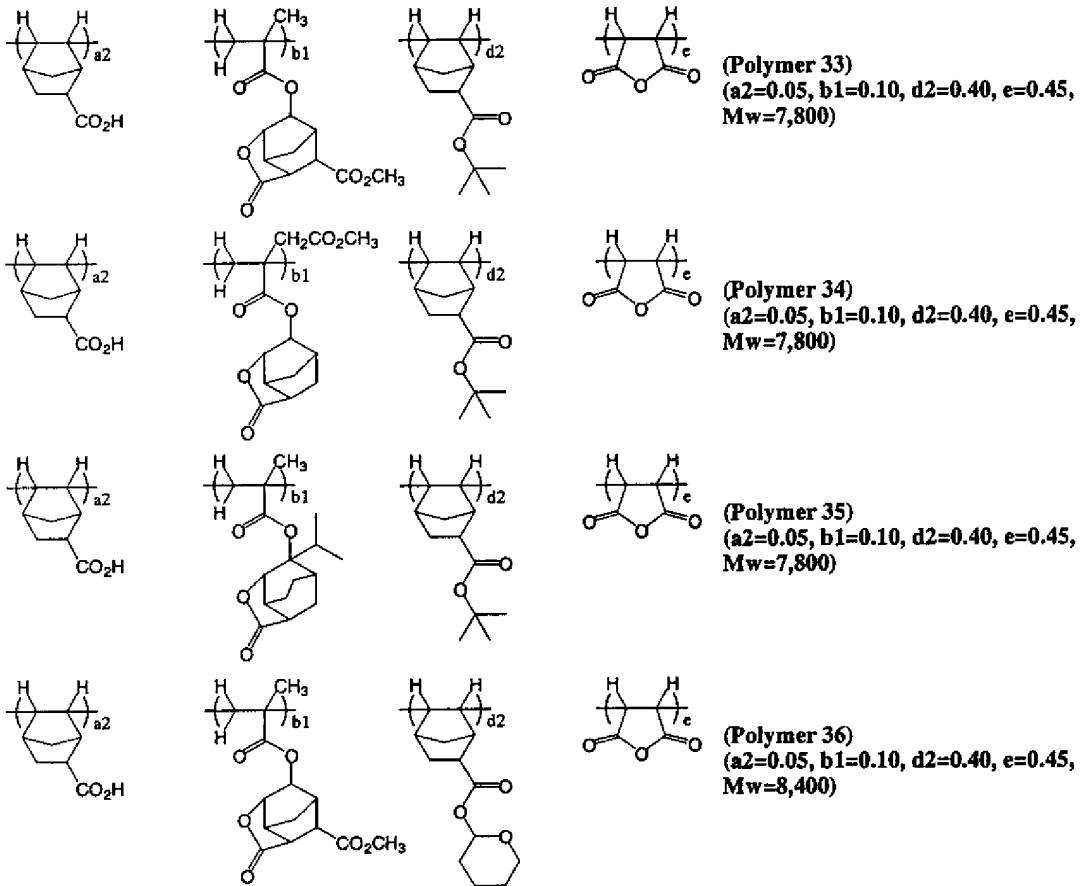
裝

訂

線

五、發明說明 (67)

【化 4 3】



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

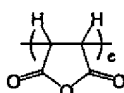
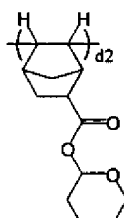
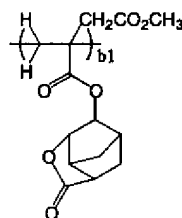
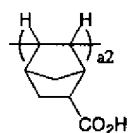
裝

訂

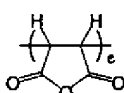
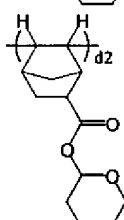
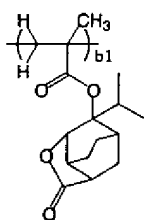
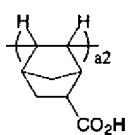
線

五、發明說明 (68)

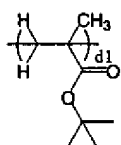
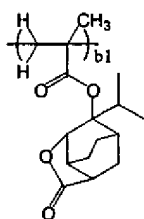
【化44】



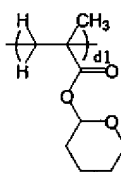
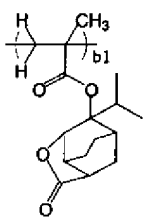
(Polymer 37)
(a2=0.05, b1=0.10, d2=0.40, e=0.45,
Mw=8,400)



(Polymer 38)
(a2=0.05, b1=0.10, d2=0.40, e=0.45,
Mw=8,400)



(Polymer 39)
(b1=0.50, d1=0.50, Mw=31,500)



(Polymer 40)
(b1=0.50, d1=0.50, Mw=33,600)

(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)

[實施例 I - 1 ~ 70] 抗蝕材料解像性之評估

對依上述合成例所製得之聚合物 (Polymer 1~40) , 評估其作為抗蝕材料時之解像性。

使用上記合成例所得之聚合物 (Polymer 1 ~ 40) 及下記式所示之聚合物 (Polymer 41、42) 作為基礎樹脂，再將其溶解於含有下記式所示之溶解控制劑 (D R R 1 ~ 4)，鹼性化合物，下記式所示之分子內具有 $\equiv C - C O O H$ 基之化合物 (A C C 1) 之含有 F C - 430 (住友 3 M 製) 0.05 重量之溶媒中，以製作抗蝕材料，其後再將各組成物以 0.2 μm 之鐵氟隆製過濾器過濾之方式製作各抗蝕溶液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

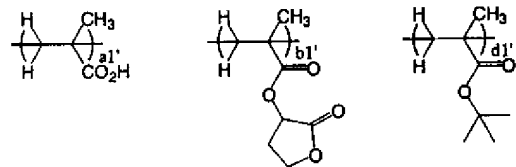
裝

訂

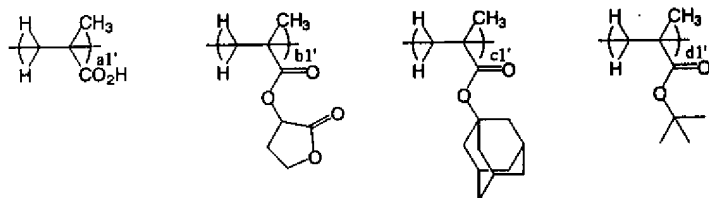
線

五、發明說明 (70)

【化 4 5】

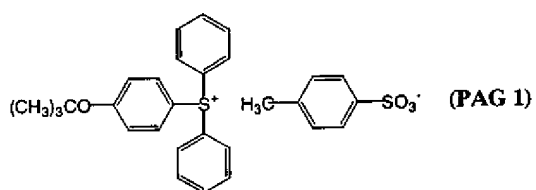


(Polymer 41)
(a1'=0.15, b1'=0.35, d1'=0.50, Mw=8,900)

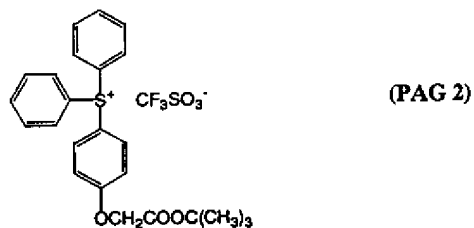


(Polymer 42)
(a1'=0.15, b1'=0.20, c1'=0.15, d1'=0.50,
Mw=10,200)

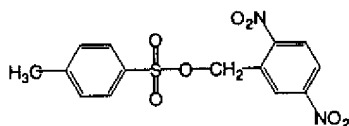
【化 4 6】



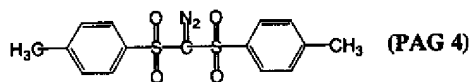
(PAG 1)



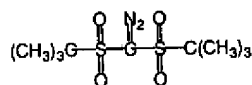
(PAG 2)



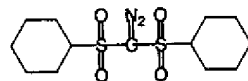
(PAG 3)



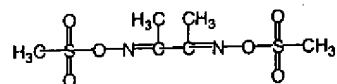
(PAG 4)



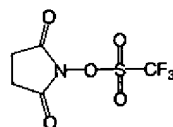
(PAG 5)



(PAG 6)



(PAG 7)



(PAG 8)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

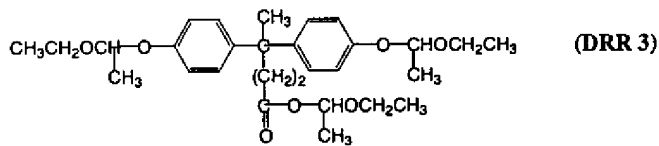
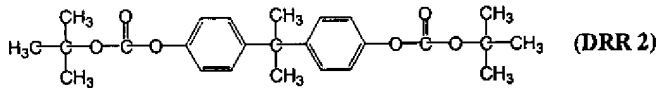
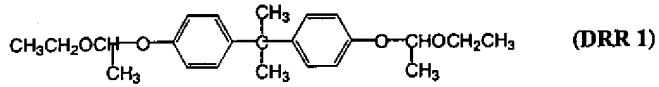
裝

訂

線

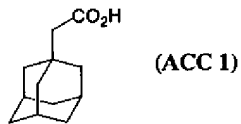
五、發明說明 (71)

【化 4 7】



【0 1 5 3】

【化 4 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(72)

將所得抗蝕溶液以旋轉塗佈方式塗佈於矽晶圓上，並使厚度為 $0.5 \mu\text{m}$ 。再將此矽晶圓使用熱壓版進行 100°C ，90秒之烘烤。其後藉由激元激光器（理光公司， $\text{NA} = 0.55$ ）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。

抗蝕材料依以下方法進行評估。首先測定感度（ E_{th} ， mJ/cm^2 ）。其次將 $0.25 \mu\text{m}$ 線路外之空間之解像為1:1之曝光量作為最佳曝光量（感度： E_{op} ， mJ/cm^2 ），依此曝光量所分離之線路外空間之最小線幅作為評估抗蝕材料之解像度。並使用掃描型電子顯微鏡觀察解像後之抗蝕圖型之形狀。

各抗蝕材料之組成及評估結果如表1~3所示。又，表1~3中所載之溶劑及鹼性化合物之說明則如下記內容。

PGMEA：丙二醇甲基醚乙酸酯

PG/EL：PGMEA 70%與乳酸30%之混合溶劑

TBA：三丁基胺

TEA：三乙醇胺

TMEA：三甲氧基甲氧基乙基胺

TMEMEA：三甲氧基乙氧基甲氧基乙基胺

五、發明說明(75)

【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 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.5	0.18	矩形
I-2	Polymer 2 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.4	0.18	矩形
I-3	Polymer 3 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.5	0.18	矩形
I-4	Polymer 4 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.3	0.20	矩形
I-5	Polymer 5 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.3	0.20	矩形
I-6	Polymer 6 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.1	0.18	矩形
I-7	Polymer 7 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.0	0.18	矩形
I-8	Polymer 8 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.5	0.18	矩形
I-9	Polymer 9 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.0	0.18	矩形
I-10	Polymer 10 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.9	0.18	矩形
I-11	Polymer 11 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.1	0.18	矩形
I-12	Polymer 12 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.1	0.18	矩形
I-13	Polymer 13 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.0	0.20	矩形
I-14	Polymer 14 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.0	0.18	矩形
I-15	Polymer 15 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.9	0.18	矩形
I-16	Polymer 16 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.9	0.18	矩形
I-17	Polymer 17 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.8	0.18	矩形
I-18	Polymer 18 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.0	0.18	矩形
I-19	Polymer 19 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.9	0.20	矩形
I-20	Polymer 20 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.9	0.18	矩形
I-21	Polymer 21 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.8	0.15	矩形
I-22	Polymer 22 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.7	0.18	矩形
I-23	Polymer 23 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.8	0.18	矩形
I-24	Polymer 24 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.6	0.18	矩形
I-25	Polymer 25 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.5	0.20	矩形
I-26	Polymer 26 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.5	0.18	矩形
I-27	Polymer 27 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.7	0.18	矩形
I-28	Polymer 28 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.6	0.18	矩形
I-29	Polymer 29 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.4	0.18	矩形
I-30	Polymer 30 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.1	0.18	矩形
I-31	Polymer 31 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.0	0.18	矩形
I-32	Polymer 32 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.8	0.15	矩形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(74)

【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-33	Polymer 33 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.8	0.18	矩形
I-34	Polymer 34 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.7	0.18	矩形
I-35	Polymer 35 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.5	0.18	矩形
I-36	Polymer 36 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.3	0.18	矩形
I-37	Polymer 37 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.3	0.18	矩形
I-38	Polymer 38 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.2	0.18	矩形
I-39	Polymer 39 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.2	0.18	矩形
I-40	Polymer 40 (80)	PAG1 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.5	0.15	矩形
I-41	Polymer 1 (80)	PAG1 (2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	6.7	0.15	矩形
I-42	Polymer 1 (80)	PAG2 (2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	3.9	0.15	矩形
I-43	Polymer 1 (80)	PAG3 (2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	6.6	0.15	矩形
I-44	Polymer 1 (80)	PAG4 (2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	6.5	0.18	矩形
I-45	Polymer 1 (80)	PAG5 (2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	6.4	0.18	矩形
I-46	Polymer 1 (80)	PAG6 (2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	6.4	0.18	矩形
I-47	Polymer 1 (80)	PAG7 (2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	4.2	0.15	矩形
I-48	Polymer 1 (80)	PAG8 (2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	3.5	0.15	矩形
I-49	Polymer 2 (80)	PAG8 (2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.5	0.18	矩形
I-50	Polymer 2 (80)	PAG8 (2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.7	0.15	矩形
I-51	Polymer 2 (80)	PAG8 (2)		TMMEA (0.125)	PGMEA (600)	3.2	0.18	矩形
I-52	Polymer 2 (80)	PAG8 (2)		TMMEA (0.125)	PGMEA (600)	3.0	0.18	矩形
I-53	Polymer 6 (80)	PAG8 (2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.4	0.18	矩形
I-54	Polymer 6 (80)	PAG8 (2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.5	0.15	矩形
I-55	Polymer 6 (80)	PAG8 (2)		TMMEA (0.125)	PGMEA (600)	3.3	0.15	矩形
I-56	Polymer 6 (80)	PAG8 (2)		TMMEA (0.125)	PGMEA (600)	3.2	0.15	矩形
I-57	Polymer 21 (80)	PAG8 (2)	DRR1 (4)	TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.9	0.18	少許順 向突起
I-58	Polymer 21 (80)	PAG8 (2)	DRR2 (4)	TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.8	0.18	少許順 向突起
I-59	Polymer 21 (80)	PAG8 (2)	DRR3 (4)	TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.8	0.18	少許順 向突起
I-60	Polymer 21 (80)	PAG8 (2)	DRR4 (4)	TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.2	0.15	矩形
I-61	Polymer 29 (80)	PAG2 (1) PAG8 (1)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.3	0.15	矩形
I-62	Polymer 32 (80)	PAG2 (1) PAG8 (1)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.1	0.15	矩形
I-63	Polymer 35 (80)	PAG8 (2)	ACC1 (6)	TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.4	0.18	矩形
I-64	Polymer 38 (80)	PAG8 (2)	ACC1 (6)	TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.3	0.18	矩形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (75)

【表 3】

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-65	Polymer 29 (40) Polymer 40 (40)	PAG8 (2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.4	0.15	矩形
I-66	Polymer 32 (40) Polymer 39 (40)	PAG8 (2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.0	0.15	矩形
I-67	Polymer 30 (40) Polymer 41 (40)	PAG8 (2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.3	0.15	矩形
I-68	Polymer 32 (40) Polymer 41 (40)	PAG8 (2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.3	0.15	矩形
I-69	Polymer 36 (40) Polymer 42 (40)	PAG8 (2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	4.2	0.18	矩形
I-70	Polymer 38 (40) Polymer 42 (40)	PAG8 (2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.9	0.18	矩形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (76)

[實施例 II - 1 ~ 40] 聚合物之耐蝕刻性之評估

對依上述合成例所製得之聚合物 (Polymer 1 ~ 40) , 評估其耐蝕刻性。

將上記合成例所得之聚合物 (Polymer 1 ~ 40) 及比較用聚合物 (聚甲基丙烯酸甲酯 , 分子量 10,000) 溶於環己酮中 , 再將其以旋轉塗佈方式塗佈於矽晶圓上 , 並使厚度為 $1.0 \mu m$ 。再將此矽晶圓使用熱壓版進行 $100^{\circ}C$, 90 秒之烘烤。其後使用氨系氣體及氟系氣體進行蝕刻 , 以測定其蝕刻係數 (埃 / min) 。

評估結果如表 4 , 5 所示 , 測定機器之條件如表 6 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(77)

[表 4]

實施例	樹脂	溶劑	氟系蝕刻	氟系蝕刻
II-1	Polymer 1 (80)	環己酮 (480)	1860	1760
II-2	Polymer 2 (80)	環己酮 (480)	1850	1830
II-3	Polymer 3 (80)	環己酮 (480)	1800	1750
II-4	Polymer 4 (80)	環己酮 (480)	1850	1840
II-5	Polymer 5 (80)	環己酮 (480)	1850	1810
II-6	Polymer 6 (80)	環己酮 (480)	1750	1700
II-7	Polymer 7 (80)	環己酮 (480)	1810	1780
II-8	Polymer 8 (80)	環己酮 (480)	1870	1810
II-9	Polymer 9 (80)	環己酮 (480)	1870	1790
II-10	Polymer 10 (80)	環己酮 (480)	1810	1700
II-11	Polymer 11 (80)	環己酮 (480)	1810	1820
II-12	Polymer 12 (80)	環己酮 (480)	1700	1720
II-13	Polymer 13 (80)	環己酮 (480)	1700	1760
II-14	Polymer 14 (80)	環己酮 (480)	1720	1770
II-15	Polymer 15 (80)	環己酮 (480)	1720	1770
II-16	Polymer 16 (80)	環己酮 (480)	1660	1730
II-17	Polymer 17 (80)	環己酮 (480)	1680	1740
II-18	Polymer 18 (80)	環己酮 (480)	1730	1800
II-19	Polymer 19 (80)	環己酮 (480)	1770	1800
II-20	Polymer 20 (80)	環己酮 (480)	1690	1820
II-21	Polymer 21 (80)	環己酮 (480)	1790	1800
II-22	Polymer 22 (80)	環己酮 (480)	1770	1780
II-23	Polymer 23 (80)	環己酮 (480)	1830	1770
II-24	Polymer 24 (80)	環己酮 (480)	1810	1790
II-25	Polymer 25 (80)	環己酮 (480)	1780	1770
II-26	Polymer 26 (80)	環己酮 (480)	1750	1750
II-27	Polymer 27 (80)	環己酮 (480)	1800	1750
II-28	Polymer 28 (80)	環己酮 (480)	1800	1750
II-29	Polymer 29 (80)	環己酮 (480)	1710	1770
II-30	Polymer 30 (80)	環己酮 (480)	1820	1830
II-31	Polymer 31 (80)	環己酮 (480)	1820	1830
II-32	Polymer 32 (80)	環己酮 (480)	1750	1750

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(78)

表 5

實施例	樹脂	溶劑	氯系蝕刻	氟系蝕刻
II-33	Polymer 33	環己酮(480)	1780	1710
II-34	Polymer 34	環己酮(480)	1780	1710
II-35	Polymer 35	環己酮(480)	1720	1650
II-36	Polymer 36	環己酮(480)	1840	1770
II-37	Polymer 37	環己酮(480)	1840	1770
II-38	Polymer 38	環己酮(480)	1780	1710
II-39	Polymer 39	環己酮(480)	1690	1680
II-40	Polymer 40	環己酮(480)	1840	1780
比較	聚甲基丙烯酸甲酯(80)	環己酮(480)	2500	2250

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

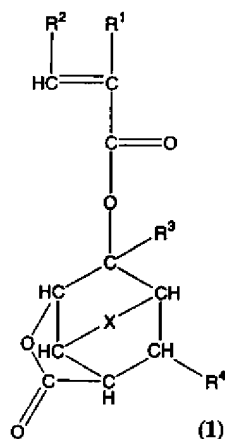
裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：新穎之含內酯化合物、高分子化合物)
、抗蝕劑及圖型之形成方法
一種含下記式(1)所示內酯之化合物。

【化1】



(式中，R¹為氫原子、甲基或CH₂CO₂R⁵；R²為氫原子、甲基或CO₂R⁵；R³為碳數1至8之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基；R⁴為氫原子或CO₂R⁵；R⁵為碳數

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：

1 至 15 之直鏈狀或支鏈狀或環狀烷基；X 為 CH_2 、 CH_2CH_2 、O 或 S。)

本發明之使用高分子化合物作為基礎樹脂之抗蝕材料，可感應高能量線，且具有優良之感度、解像度及耐蝕刻性，而極有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，所以具有容易形成微細且對基板為垂直之圖型等特徵。

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)

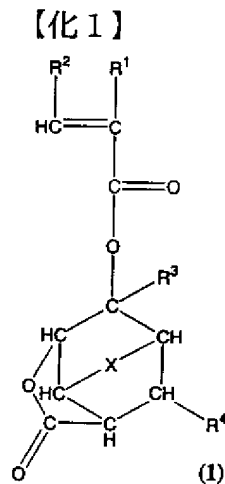
裝

訂

線

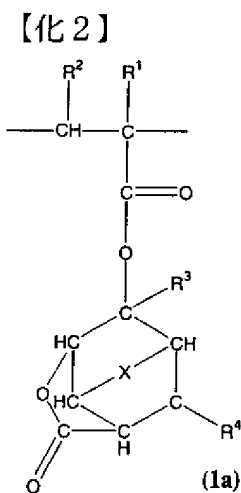
六、申請專利範圍

1. 一種含內酯化合物，其係如下記式 (1) 所示：
442706



(式中，R¹為氫原子、甲基或CH₂CO₂R⁵；R²為氫原子、甲基或CO₂R⁵；R³為碳數1至8之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基；R⁴為氫原子或CO₂R⁵；R⁵為碳數1至15之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基；X為CH₂、CH₂CH₂、O或S。)

2. 一種高分子化合物，其為含有以下式 (1a) 所示單位為構成單位之重量平均分子量為1,000至500,000之高分子化合物。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

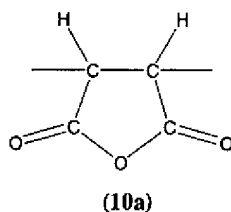
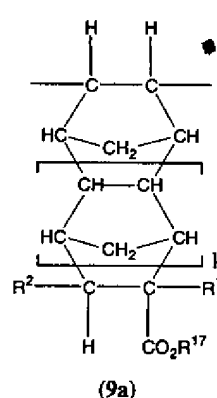
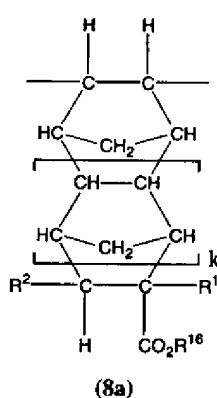
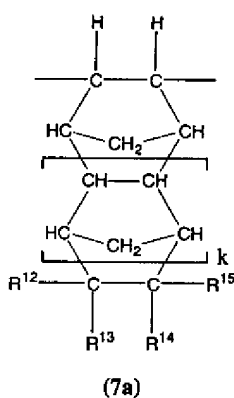
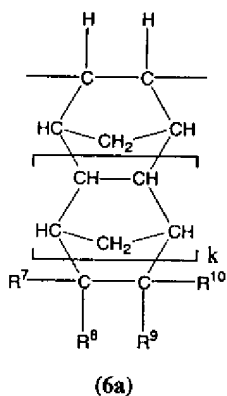
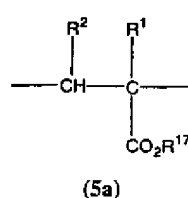
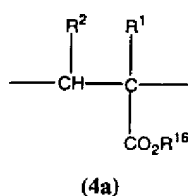
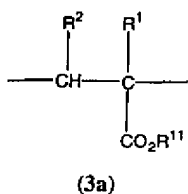
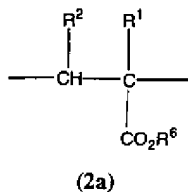
袋
訂
線

六、申請專利範圍

(式中， R^1 至 R^4 、 X 具有與上記內容相同之定義)。

3. 如申請專利範圍第2項之高分子化合物，其尚含有以下式(2a)至(10a)所示單位中之1種或2種以上作為構成單位者，

【化3】



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

集

訂

線

六、申請專利範圍

(式中， R^1 、 R^2 具有與上記相同之內容； R^6 為氫原子、碳數1至15之羧基或含羥基之1價烴基； R^7 至 R^{10} 中至少1個為碳數1至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至15之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基； R^7 至 R^{10} 可相互形成環，此時 R^7 至 R^{10} 中至少1個為碳數1至15之羧基或含有烴基之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； R^{11} 為含有碳數3至15之具有一 CO_2 —部分構造之1價烴基； R^{12} 至 R^{15} 中至少1個為含有碳數2至15之具有一 CO_2 —部分構造之1價烴基，其他為各自獨立之氫原子或碳數1至15之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基； R^{12} 至 R^{15} 可相互形成環，此時 R^{12} 至 R^{15} 中至少1個為含有碳數1至15之具有一 CO_2 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； R^{16} 為碳數7至15之多環式烴基或含多環式烴基之烷基； R^{17} 為酸不穩定基； k 為0或1。)

4. 一種高分子化合物之製造方法，其係將上記式(1)所示含內酯化合物與含碳—碳雙鍵之另一化合物經自由基聚合或陰離子聚合方式以製得。

5. 一種抗蝕材料，其特徵係含有申請專利範圍第2項或第3項之高分子化合物。

6. 一種抗蝕材料，其特徵係含有申請專利範圍第2項或第3項之高分子化合物，與可感應高能量線或電子線

六、申請專利範圍

以產生酸之化合物，與有機溶劑。

7. 一種圖型之形成方法，其特徵係包含將申請專利範圍第5或6項之抗蝕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。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線