

# 公告本

申請日期	85 年 12 月 23 日
案 號	85116027
類 別	G03F 7/029

434461

A4

87. 10. 28 修正  
年 月 日 補充

Int. Cl<sup>6</sup>

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 型 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	二或三苯基一萜烯烴衍生物、溶解控制劑及增強化學性之正型抗蝕材料
	英 文	DI-OR TRIPHENYL MONOTERPENE HYDROCARBON DERIVATIVES, DILUTION INHIBITORS, AND CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE RESIST COMPOSITIONS
二、發明 創作人	姓 名	(1) 永田岳志 (2) 渡邊聰 (3) 西恒寬
	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 -- (2) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 -- (3) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 --
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 名 姓	(1) 金川千尋

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

434461

申請日期	85 年 12 月 23 日
案 號	85116027
類 別	

A4  
 87.10.29 修正  
 年 月 日 補充

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 型 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 島山潤 (5) 名倉茂廣 (6) 石原俊信
	國 籍	(4) 日本                      (5) 日本                      (6) 日本 (4) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 —
	住、居所	(5) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 —  (6) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 —
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

434461

(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 1996年4月10日 8-113197 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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

本發明係有關對遠紫外線，電子線，X射線等高能量線具有高感度，以鹼水溶液顯像可形成圖型，適於微細加工技術，做為增強化學性之正型抗蝕材料的成份極適宜之新穎二或三苯基一萸烯烴衍生物，溶解控制劑及含該溶解控制劑之增強化學性之正型抗蝕材料。

隨著LSI之高積體化與高速度化，在要求圖型刻度之微細化下，現今通用之技術所用光曝光，光源波長由來之實質上析像度已接近界限。以g線(436nm)或i線(365nm)為光源之光曝光，大約被限制於0.5 $\mu$ m之圖型刻度，使用其製作之LSI積體度只能相當於16M數元DRAM為止而已。惟LSI之試作已經達到此階段，所以急需開發更微細化之技術。

基於此背景，做為第二代之微細加工技術，遠紫外線石印術乃被認為有將來性之技術。遠紫外石印術係可加工為0.3~0.4 $\mu$ m，使用低光吸收之抗蝕材料時，可以形成對基板近乎垂直側壁之圖型。近年來做為遠紫外線之光源利用高亮度之KrF激元雷射之技術受到了矚目，欲使用其於大量生產技術時，極希望開發低光吸收，高感度之抗蝕材料。

近年來被開發之以酸為觸媒之增強化學性正型抗蝕材料(特公平2-27660號，特開昭63-27829號公報等)係具有高度之感度，析像度，乾蝕刻耐性，對於具有優異特徵之遠紫外線石印術係極有希望抗蝕材料。

習知者增強化學性之正型抗蝕材料中，對於增強化學

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

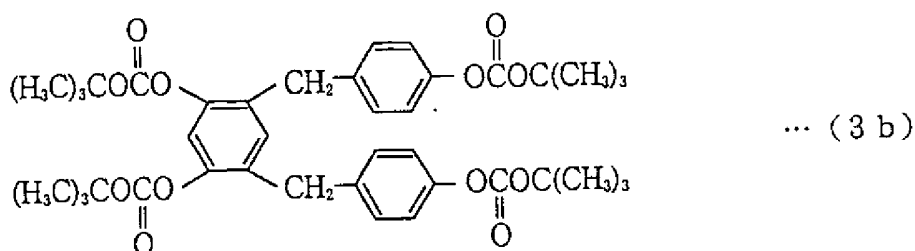
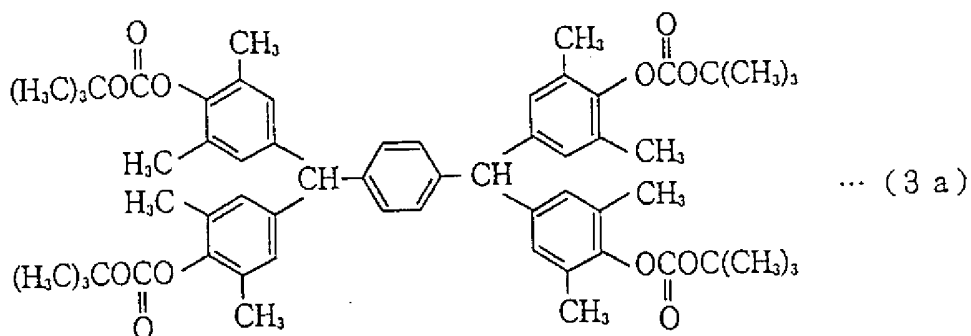
訂

## 五、發明說明(2)

性之正型抗蝕材料之功能，所用溶解控制劑／溶解抑制劑具有極大之影響力，被提案之這類溶解抑制劑中具有高溶解抑制功能之化合物有：

(i) 具有至少二個可被酸分解之基，在該酸分解性基間之最長間隔距離之位置上，有10個以上除去酸分解性基以外之結合原子的化合物。

(ii) 具有至少三個可被酸分解之基，在該酸分解性基間之最長間隔距離之位置上，有9個以上除去酸分解性基以外之結合原子的化合物。(記載於特開平6-266109號公報)。這種化合物的具體例如以下(3a)，(3b)所示。



上述化合物係化合物本身為油溶性之化合物，且具有如上述特徵，所以做為抗蝕成份配合時可以降低抗蝕材料對鹼水溶液之溶解度，同時可以抑制顯像時膜之縮減，且曝光時可藉由發生之酸而使酸不安定基脫離，可溶解於鹼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

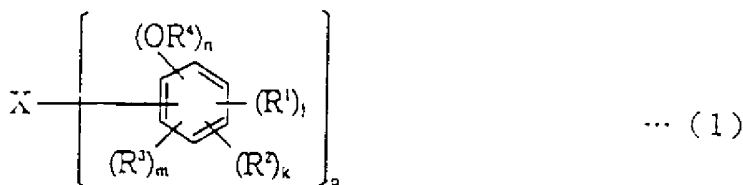
五、發明說明(3)

顯像液，以提高曝光部之溶解速度。

惟使用上述化合物做為溶解控制劑之增強化學性正型抗蝕材料係顯像時有無法得到高析像度之缺點。根據推測其係因上述化合物係在遠紫外領域中光吸收大為其理由。所以使用含此化合物之增強化學性正型抗蝕材料於遠紫外線石印術時，很難形成具有對基板垂直之側壁的圖型，終究無法得到高析像度，此點乃成為彼等必須改進之課題。

本發明係有鑑於上述而被開發者，以提供適於微細加工技術，具有高析像度，適於做為增強化學性正型抗蝕材料之成份的新穎二或三苯基-萸烯烴衍生物，由此衍生物所成溶解控制劑及含有此溶解控制劑之正型抗蝕材料為目的。

本發明人等係為達成上述目的經再三深入研討之結果，發現以下式(1)所示新穎之二或三苯基-萸烯烴衍生物係做為溶解控制劑具有優異之特性，並且做為適於微細加工技術具有高析像度的增強化學性正型抗蝕材料之成份極適合，尤其在遠紫外線石印時可以發揮極大威力者。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(4)

(式中 X 表示二價或三價之一枯烯烴基， $R^1 \sim R^3$  分別獨立表示氫原子，直鏈狀或支鏈狀之烷基，直鏈狀或支鏈狀烷氧基，直鏈狀或支鏈狀烷氧烷基，直鏈狀或支鏈狀烯基，或芳基， $R^4$  表示氫原子或酸不安定基，特佳係式 (2 a) ~ (2 d) 所示酸不安定基， $R^4$  之至少一個係酸不安定基，n 係 1 ~ 5 整數，j, k, m 係分別為 0 ~ 4 之整數，可滿足  $n + j + k + m = 5$  之條件，p 係 2 或 3)



(式中  $R^5 \sim R^{10}$  係分別獨立表示直鏈狀或支鏈狀之烷基，直鏈狀或支鏈狀之烷基，直鏈狀或支鏈狀烷氧基，直鏈狀或支鏈狀烷氧烷基，直鏈狀或支鏈狀烯基或芳基，此等基亦可在鏈中包含羰基，或  $R^5$  與  $R^6$ ， $R^8$  與  $R^9$  可互相結合形成為環， $R^{11}$  及  $R^{12}$  表示氫原子，直鏈狀或支鏈狀之烷基，直鏈狀或支鏈狀烷氧基，直鏈狀或支鏈狀烷氧烷基，直鏈狀或支鏈狀烯基，或芳基， $R^{13}$  表示直鏈狀或支鏈狀之烷基，直鏈狀或支鏈狀烷氧基，直鏈狀或支鏈狀烷氧

### 五、發明說明(5)

烷基，直鏈狀或支鏈狀烯基，或芳基，此等基亦可在鏈中含羰基，或  $R^{13}$  與  $R^{12}$  結合形成為環， $R^{14}$  表示二價脂肪族，脂環式或芳香族基，Y 表示酸不安定基，q 係 0 或 1)。

即，做為增強化學性正型抗蝕材料之溶解控制劑使用一種或二種以上之上述式(1)所示化合物者，較佳為全部  $R^4$  之 10 ~ 100 莫耳% 為酸不安定基者時，此溶解控制劑會具有優異之酸分解前抑制溶解的效果，所以可以得到極大之溶解對比，還因遠紫外領域下之光吸收小，所以使用含有此之增強化學性正型抗蝕材料於遠紫外線石印時，不致於引起圖型輪廓之劣化或導致降低析像度。是故本發明之新穎溶解控制劑係做為增強化學性正型抗蝕材料的溶解控制劑時可以發揮優異之性能，得到具有高析像度，廣泛範圍之焦點深度之蝕刻像。

另外，式(1)中  $-OR^4$  之全部均為酚性羥基的化合物係已在特開平 7 - 261381 號公報所揭示者，惟使用其做為增強化學性正型抗蝕材料之溶解控制劑時，在析像度，圖型輪廓，焦點深度上無法得到足夠之性能。

因此本發明係提供：

(1) 一種以式(1)所示之二或三苯基一萸烯烴衍生物。

(2) 一種式(1)所示衍生物之混合物，該混合物中之全部  $R^4$  10 ~ 100 莫耳% 為酸不安定基。

(3) 如上述(1)或(2)之衍生物，其中式(1)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(6)

) 中以 R<sup>4</sup> 所示酸不安定基為式 (2 a) 所示基，式 (2 b) 所示矽烷基，式 (2 c) 所示縮醛基，或式 (2 d) 所示基。

(4) 一種溶解控制劑，其為由上述 (1)，(2) 或 (3) 之衍生物所成。

(5) 一種增強化學性之正型抗蝕材料，其特徵為含如上述 (4) 記載之溶解控制劑所成者。

(6) 一種增強化學性之正型抗蝕材料，其特徵為含有

(A) 有機溶劑，

(B) 鹼可溶性樹脂，

(C) 酸發生劑，

(D) 如上述 (4) 記載之溶解控制劑。

(7) 一種增強化學性之正型抗蝕材料，其特徵為含有

(A) 有機溶劑，

(B) 鹼可溶性樹脂，

(C) 酸發生劑，

(D) 如上述 (4) 記載之溶解控制劑，

(E) 至少一種如上述 (4) 記載之溶解控制劑以外的溶解控制劑。

(8) 如上述 (6) 或 (7) 記載之增強化學性之正型抗蝕材料，其中做為 (B) 成份之鹼可溶性樹脂使用一部份羥基之氫原子被酸不安定所取代之重量平均分子量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

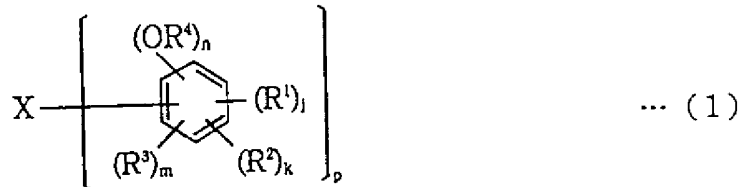
衣

訂

## 五、發明說明(7)

3000~100,000的聚羥基苯乙炔。

以下更詳細說明本發明，本發明之新穎二或三苯基一萜烯烴衍生物係以下式(1)所示者。



在此 X 係二價或三價之一萜烯烴基。二價或三價之一萜烯烴基係只要為來自非環式或單環式之一萜烯者即不予特別限制。較佳之非環式一萜可為月桂油烯，蘿芳萜，香葉草醇，橙花醇等，較佳之單環式一萜烯有檸檬烯，二烯薄荷，洋樅萜，茴香萜等。

R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>係分別獨立表示氫原子，直鏈狀或支鏈狀烷基，直鏈狀或支鏈狀之烷氧基，直鏈狀或支鏈狀烷氧烷基，直鏈狀或支鏈狀烯基，或芳基。做為烷基可為例如甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，第二丁基，第三丁基，己基，環己基，金鋼烷基等 C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>者為宜，其中以甲基，乙基，異丙基，第三丁基為更佳。烷氧基可例如甲氧基，乙氧基，丙氧基，異丙氧基，正丁氧基，第三丁氧基，第三丁氧基，己氧基，環己氧基等 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>者為宜，其中尤以甲氧基，乙氧基，異丙氧基，第三丁氧基為更佳。烷氧烷基可為例如甲氧甲基，乙氧丙基，丙氧乙基，第三丁氧乙基等 C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>者，其中尤以甲氧甲基，甲氧乙基，乙氧丙基，丙氧乙基等。烯基可為乙烯基，丙烯基，烯丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(8)

基，丁烯基之類的  $C_2 \sim C_4$  者為宜。芳基係以苯基，二甲苯基，甲苯基，異丙苯基之類的  $C_6 \sim C_{14}$  者為宜。

又， $R^4$  係氫原子或酸不安定基，惟至少一個  $R^4$  係酸不安定基，較佳係  $R^4$  的 10 ~ 100 莫耳%，尤其 30 ~ 100 莫耳% 為酸不安定基。在此所稱酸不安定基係指以酸存在下可分解之一種以上官能基取代酚性羥基或羧基之類的酸性官能基所成者而言，只要為可游離在酸存在下分解具有鹼可溶性之官能基者即不予特別限制，尤其以式 (2 a)，(2 b)，(2 c) 或 (2 d) 所示基為宜。



在此  $R^5 \sim R^{10}$  分別獨立表示直鏈狀或支鏈狀之烷基，直鏈狀或支鏈狀烷氧基，直鏈狀或支鏈狀烷氧烷基，直鏈狀或支鏈狀烯基或芳基，此等基可在鏈中包含羰基，或  $R^5$  與  $R^6$ ， $R^8$  與  $R^9$  互相結合成為環。 $R^{11}$  及  $R^{12}$  表示氫原子，直鏈狀或支鏈狀之烷基，直鏈狀或支鏈狀烷氧基，直鏈狀或支鏈狀烷氧烷基，直鏈狀或支鏈狀烯基或芳基， $R^{13}$  係表示直鏈狀或支鏈狀烷基，直鏈狀或支鏈狀烷氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

### 五、發明說明(9)

基，直鏈狀或支鏈狀烯基，或芳基，此等基可在鏈中含有羰基。或  $R^{13}$  與  $R^{12}$  結合形成為環。  $R^{14}$  係二價之脂環族，脂環式或芳香族，Y 係酸不安定基，q 係 0 或 1。

這時上述烷基，烷氧基，烷氧烷基，烯基，芳基可為例如上述  $R^1 \sim R^3$  所示者。又， $R^5$  與  $R^6$  互相結合所形成之環可為例如亞環己基，亞環戊基，3-氧代亞環己基，4-甲基亞環己基等  $C_4 \sim C_{10}$  者。

又， $R^8$  與  $R^9$  互相結合所形成之環可為例如 1-矽亞環己基，1-矽亞環戊基，3-氧-1-矽亞環戊基，4-甲基-1-矽亞環戊基等  $C_3 \sim C_9$  者。

另外  $R^{12}$  與  $R^{13}$  互相結合所形成之環可為例如 2-氧代亞環己基，2-氧代亞環戊基，2-氧代-4-甲基亞環己基等  $C_4 \sim C_{10}$  者。

又， $R^{14}$  所示二價之脂肪族基可為亞甲基，伸乙基，伸丙基，伸丁基，2-甲基伸丙基，2-甲基-3-乙氧基伸丁基等  $C_1 \sim C_8$  者較為適宜，其中尤以亞甲基，伸乙基，伸丙基為更佳。二價脂環式基可為如亞環己基之類的  $C_5 \sim C_{10}$  者。二價芳香族基可為亞苯基，次二甲苯基，甲二價苯基，伸基丙苯基之類的  $C_6 \sim C_{14}$  者。

另外，Y 所示酸不安定基則可為如上述式 (2a)，(2b)，(2c) 所示基等。

在此以式 (2a) 所示之基係除例如第三丁基，1，1-二甲基丙基，1，1-二甲基丁基，1-乙基-1-甲基丙基，1，1-二乙基丙基等  $C_4 \sim C_{10}$  之第三級烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(10)

基之外，以3-氧代環己基等3-氧代烷基為宜。

以式(2b)所示基係以三甲矽烷基，乙基二甲矽烷基，二甲基丙矽烷基，二乙基甲矽烷基，三乙基矽烷基等 $C_3 \sim C_{10}$ 之三烷基矽烷基為宜。

以式(2c)所示基可為例如1-甲氧甲基，1-甲氧乙基，1-乙氧乙基，1-正丙氧乙基，1-第三丁氧乙基，1-正丁氧乙基，1-異丁氧乙基，1-第三戊氧乙基，1-環己氧乙基，1-(2'-正丁氧乙氧基)乙基，1-(2'-乙基己基)氧乙基，1-(4'-醯氧甲基環己基甲氧基)乙基，1-{4'-(第三丁氧羰氧甲基)環己基甲氧基}乙基，2-甲氧基-2-丙基，1-乙氧丙基，二甲氧甲基，二乙氧甲基，四氫呋喃基，四氫吡喃基等 $C_2 \sim C_8$ 者。

以式(2d)所示基，可為例如第三丁氧羰基，三甲矽烷氧羰基，甲氧甲氧羰基，四氫吡喃氧羰基，第三丁氧羰甲基，三甲矽烷氧羰甲基，甲氧甲氧羰甲基，1-乙氧乙氧羰甲基，四氫吡喃氧羰甲基，四氫呋喃氧羰甲基，第三丁氧羰乙基，4-第三丁氧羰苯基，1-第三丁氧羰環己基，4-第三丁氧羰環己基等。

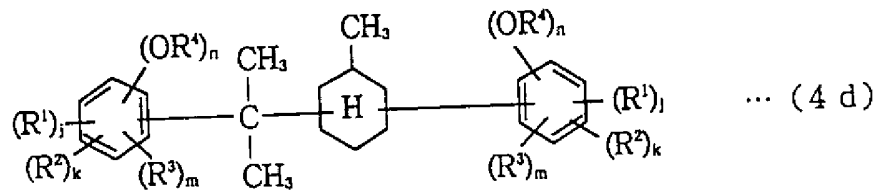
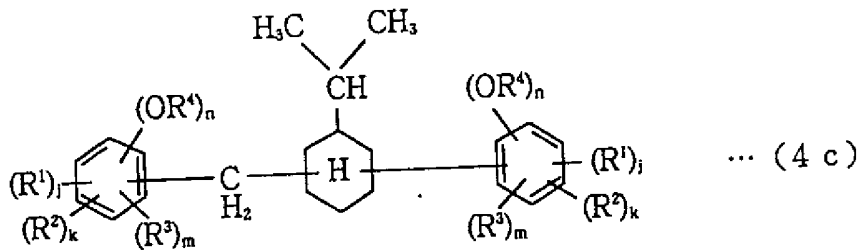
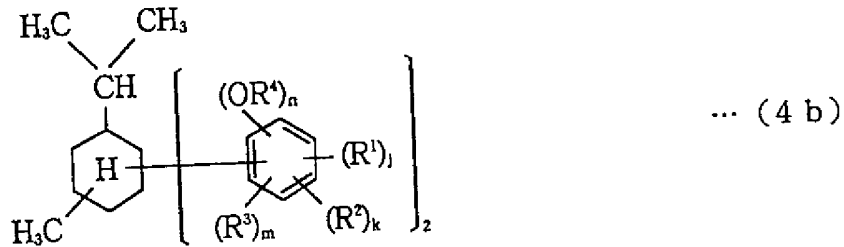
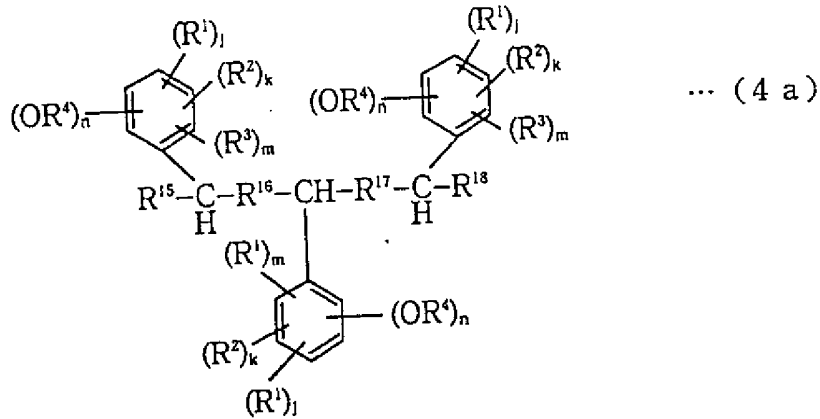
又，式(1)中 $n$ 係1~5，較佳係1~3整數， $j$ ， $k$ ， $m$ 係分別為0~4整數，可滿足 $n + j + k + m = 5$ ，又， $p$ 係2或3。

上述式(1)之化合物的較佳例可為例如式(4a)~(4d)所示酚類。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ( 11 )



在此 R<sup>15</sup>，R<sup>18</sup>係直鏈狀或支鏈狀之烷基，R<sup>16</sup>，  
R<sup>17</sup>係直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，R<sup>15</sup>~R<sup>18</sup>之碳數係合  
計為7。其具體例可為如下式(5a)~(5o)所示化  
合物。

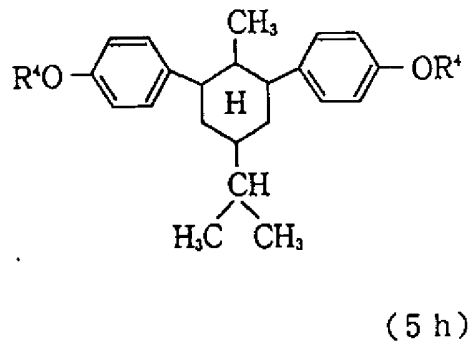
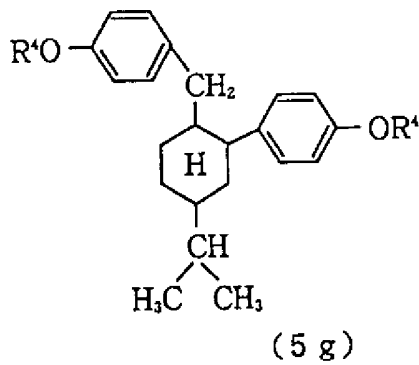
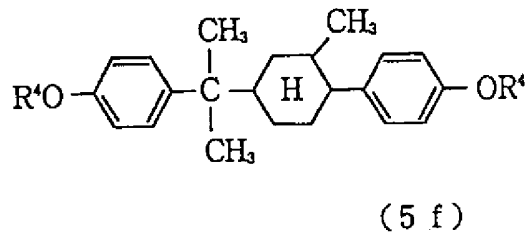
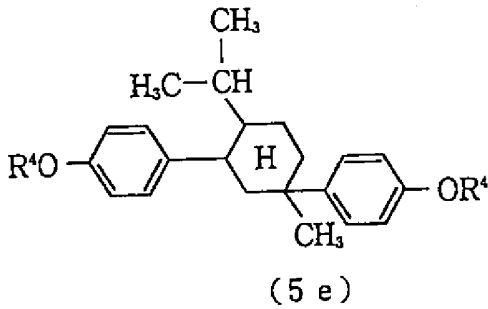
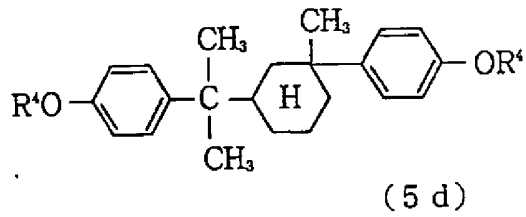
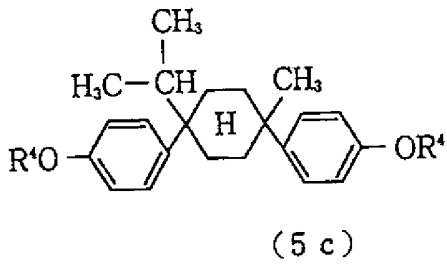
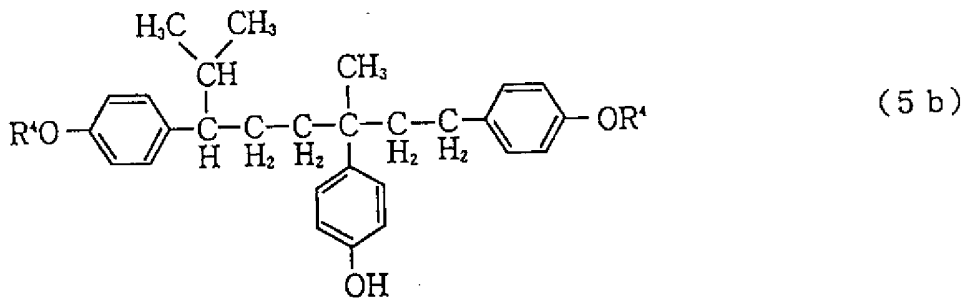
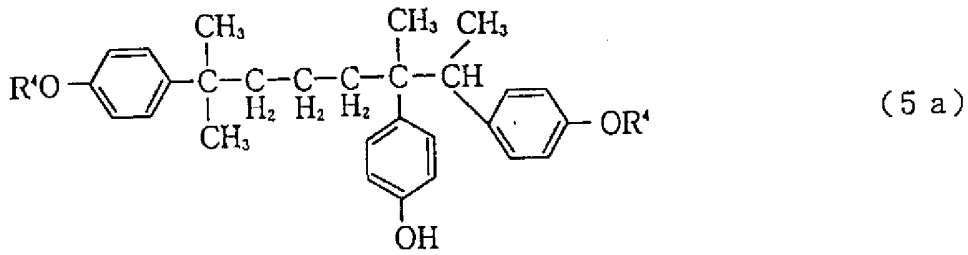
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(12)

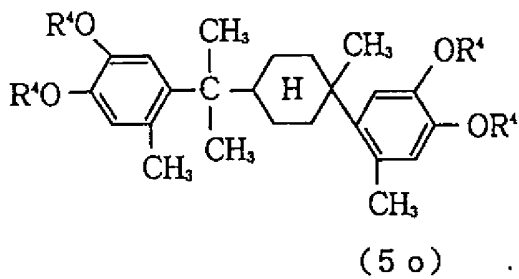
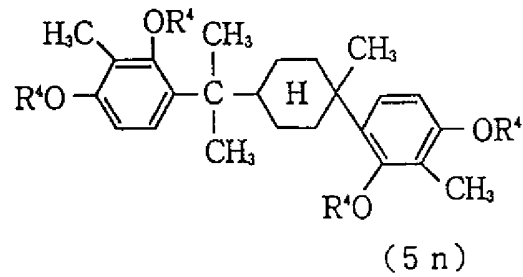
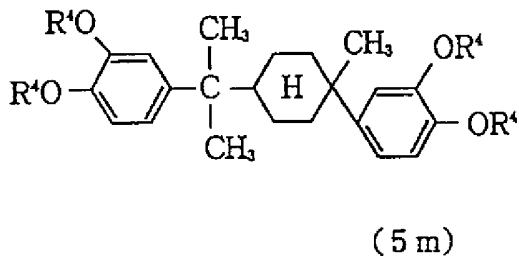
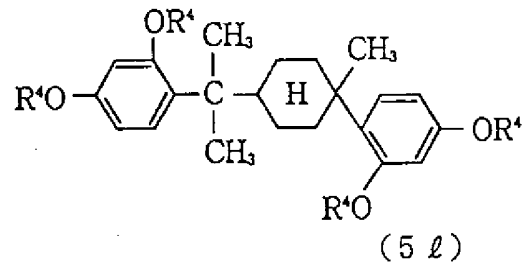
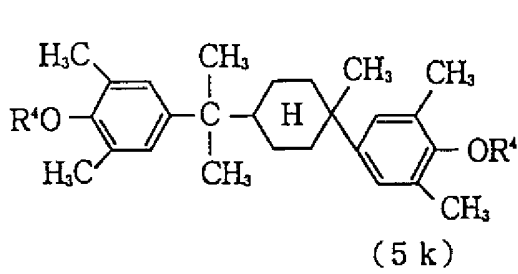
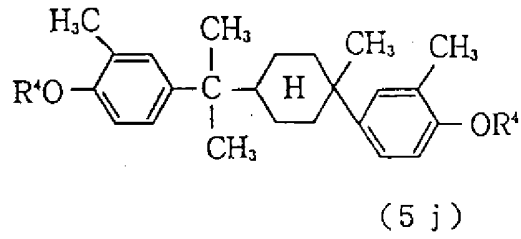
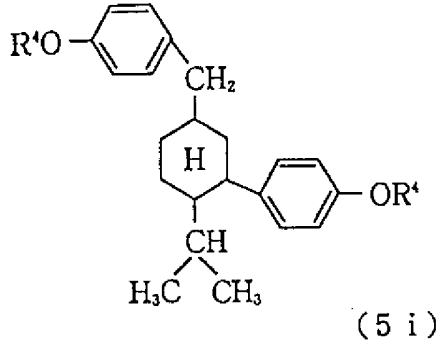


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ( 13 )



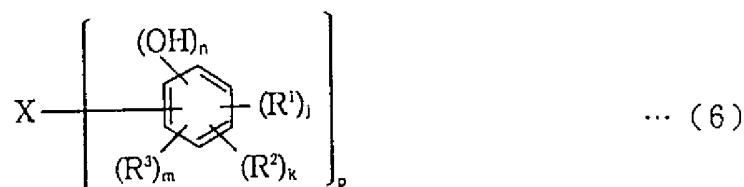
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

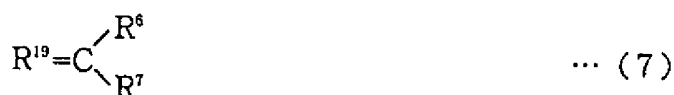
## 五、發明說明(14)

本發明之式(1)化合物可以自以下式(6)所示酚衍生物，依常法即可輕易且廉價地合成。



(式中 X, R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup>, n, j, k, m, p 係與上述所定義相同)。

具有如上述式(2a)所示基做為酸不安定基之化合物有各種合成方法，所以並不被特別限制，較佳之一例係在酸觸媒下，使以下式(7)所示鏈烯類與式(6)所示酚衍生物反應之方法。此方法可依「實驗化學講座第4版有機合成2 p 200 日本化學會編丸善」或「J. Holcombe and T. Livinghouse, J. Org. Chem., pp111-115.51. (1986)」所記載方法合成。



(式中 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 與上述同, R<sup>19</sup> 係自 R<sup>5</sup> 除去一個氫原子之二價基)。

這時所用酸觸媒並不特別限定，具體言可為三氟甲磺酸，對甲苯磺酸，硫酸，鹽酸等。上述酸觸媒之使用量係對1莫耳式(6)所示酚衍生物中的羥基為0.001~0.1莫耳比率添加較適宜。反應係在二氯甲烷等有機溶媒中，於-40~-70℃之溫度範圍進行為宜。視其條

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(15)

件可適當地選擇反應時間，大約30分鐘~4小時即可完成。

具有以式(2b)所示基做為酸不安定基之化合物的合成法有各種方法並不特別予以限定，較佳之一例係在鹼觸媒存在下，使以下式(8)所示鹵化矽烷基與式(6)所示酚衍生物反應之方法。



(式中Z係鹵素原子，R<sup>5</sup>~R<sup>7</sup>係如上述)

這時所用鹼並不特別限制，具體言可為例如碳酸氫鈉，碳酸鈉，碳酸氫鉀，碳酸鉀，氫化鈉，氫化鉀，甲醇鈉，乙醇鈉，第三丁醇鉀等之鹼金屬鹽類，三乙胺，二異丙甲基胺，二甲苯胺，吡啶，4-N-N-二甲胺基吡啶，4-(1-N-六氫吡啶)吡啶等有機鹼類等。上述鹼之使用量係用對式(8)所示鹵化酯而言為1~10莫耳當量。

所用反應溶媒並不特別限制，具體言可為四氫呋喃，四氫吡喃，1,4-二噁烷等醚類，丙酮，甲基乙基酮，甲基異丁酮等酮類，苯，甲苯，二甲苯等芳香族烴基，二氯甲烷，氯仿等鹵素烴類，N,N-二甲基甲醯胺，N,N-二甲基乙醯胺，二甲亞砷等非質子性極性溶媒，或此等之混合溶媒等。此等中尤以四氫呋喃，四氫吡喃等為宜。

## 五、發明說明(16)

具有如上述式(2c)所示基做為酸不安定基之化合物的各種合成方法，所以並不特別予以限定，較佳之一例係在酸觸媒下，使以下式(9)所示乙烯醚類與式(6)所示酚衍生物反應之方法。



(式中 $\text{R}^{12}$ ， $\text{R}^{13}$ 均分別如上述， $\text{R}^{20}$ 係自 $\text{R}^{11}$ 除去一個氫原子之二價基，又， $\text{R}^{12}$ 與 $\text{R}^{13}$ 可互相結合形成為環)

這時使用之乙烯醚類並不特別限定，具體言可為甲基乙烯醚，乙基乙烯醚，正丙基乙烯醚，第三丁基乙烯醚，正丁基乙烯醚，異丁基乙烯醚，正戊基乙烯醚，環己基乙烯醚等。

這時所用酸觸媒並不特別限定，具體言可為三氟甲磺酸，對甲苯磺酸，硫酸，鹽酸，對甲苯磺酸吡錠，間硝基苯磺酸吡錠，磺酸吡錠等。上述酸觸媒之使用量係對1莫耳式(6)所示酚衍生物中的羥基為0.001~0.1莫耳比率添加較適宜。

所用反應溶媒並不特別限制，具體言可為四氫呋喃，四氫吡喃，1,4-二噁烷等醚類，丙酮，甲基乙基酮，甲基異丁酮等酮類，苯，甲苯，二甲苯等芳香族烴基，二氯甲烷，氯仿等鹵素烴類，或此等之混合溶媒等，其中尤以四氫呋喃，四氫吡喃，或此等與二氯甲烷，氯仿等鹵素

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(17)

系烴類之混合物等為宜。

反應溫度係在 0 °C 至溶媒之沸點範圍下進行。反應時間係視其條件而適當選擇，大約 30 分鐘 ~ 24 小時左右即可完成。

反應完後以鹼中和觸媒之酸，水洗，濃縮溶媒層後，再結晶或管柱分取，即可得目的之式(1)化合物。

具有以式(2c)所示基做為酸不安定基之化合物合成法的較佳之第二例係在鹼觸媒存在下，使以下式(10)所示烷氧基烷基鹵與式(6)所示酚衍生物反應之方法。



(式中 Z 係鹵素原子，R<sup>11</sup> ~ R<sup>13</sup> 係如上述)

這時所用之烷氧基烷基鹵並不特別限定，具體言可為甲氧基甲基氫，甲氧基甲基溴，甲氧基甲基碘，乙氧基甲基氫，乙氧基甲基溴，甲氧基乙氧基甲基氫等。式(10)所示烷氧基烷基鹵係對原料之式(6)所示酚衍生物之羥基使用 0.1 ~ 10 莫耳當量為宜。

這時所用鹼並不特別限定，惟具體言除氫氧化鈉，氫氧化鉀，氫化鈉等以外，還可為相關之移動床觸媒。

所用反應溶媒並不特別限制，具體言可為四氫呋喃，四氫吡喃，1,4-二噁烷等醚類，丙酮，甲基乙基酮，甲基異丁酮等酮類，苯，甲苯，二甲苯等芳香族烴類，二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 (18)

氯甲烷，氯仿等鹵素烴類，或此等之混合溶媒，或相關移動反應中則可用此等之有機溶媒與水之二層系等。此等中亦特別以四氫呋喃，四氫吡喃等或二氯甲烷與水之二層系等為宜。

反應溫度係在 0 °C 至溶媒之沸點範圍下進行。反應時間係視其條件而適當選擇，大約 30 分鐘 ~ 24 小時左右即可完成。

上述式 (2 d) 中  $q = 0$  做為酸不安定基之化合物有各種合成方法可採用，並不予特別限制，其中較容易且較佳之方法係在鹼觸媒下使式 (11) 所示二碳酸二酯與式 (6) 所示酚衍生物反應之方法。



(式中 Y 係如上述所定義)。

式 (11) 所示二碳酸二酯係對式 (6) 所示酚衍生物之羥基使用 0.1 ~ 1.0 莫耳當量為宜。

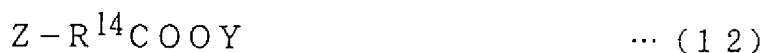
這時所用鹼並不特別限制，具體言可為例如碳酸氫鈉，碳酸鈉，碳酸氫鉀，碳酸鉀，氫化鈉，氫化鉀，甲醇鈉，乙醇鈉，第三丁醇鉀等之鹼金屬鹽類，三乙胺，二異丙甲基胺，二甲苯胺，吡啶，4-N-N-二甲胺基吡啶，4-(1-N-六氫吡啶)吡啶等有機鹼類等。上述鹼之使用量係用對式 (11) 所示二碳酸二酯而言為 1 ~ 10 莫耳當量。

## 五、發明說明(19)

所用反應溶媒並不特別限制，具體言可為四氫呋喃，四氫吡喃，1，4-二噁烷等醚類，丙酮，甲基乙基酮，甲基異丁酮等酮類，苯，甲苯，二甲苯等芳香族烴類，二氯甲烷，氯仿等鹵素烴類，N，N-二甲基甲醯胺，N，N-二甲基乙醯胺，二甲亞碸等非質子性極性溶媒，或此等之混合溶媒等。此等中尤以四氫呋喃，四氫吡喃等為宜。

反應溫度係在0℃至溶媒之沸點範圍下進行。反應時間係視其條件而適當選擇，大約30分鐘~24小時左右即可完成。

具有以上述式(2d)中 $q=1$ 做為酸不安定基， $R^{14}$ 為二價之脂肪族(鏈狀或環狀均可)或二價芳香族取代基之化合物有各種合成方法可採用，並不予特別限制，其中較容易且較佳之方法係在鹼觸媒下使式(12)所示鹵化酯與式(6)所示酚衍生物反應之方法。



(其中Z表示鹵素原子， $R^{14}$ ，Y如上述所定義)

這時使用之鹵化酯並不特別限制，具體言可為氯代乙酸第三丁酯，溴代乙酸第三丁酯，氯代乙酸1，1-二甲基丙酯，氯代乙酸1，1-二甲基丁酯，氯代乙酸三甲基矽烷酯，氯代乙酸甲氧基甲酯，氯代乙酸乙氧基甲酯，氯代乙酸乙氧基甲氧基甲酯，氯代乙酸乙氧基乙酯，氯代乙酸正丁氧基乙酯，氯代乙酸四氫呋喃酯，氯代乙酸四氫吡喃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

頁

### 五、發明說明 (20)

喃酯，氯代丙酸第三丁酯，氯代丁酸第三丁酯，氯代戊酸第三丁酯等。

式 (12) 所示鹵化酯係對式 (6) 所示酚衍生物之羥基使用 0.1 ~ 10 莫耳當量為宜。

這時所用鹼並不特別限制，具體言可為例如碳酸氫鈉，碳酸鈉，碳酸氫鉀，碳酸鉀，氫化鈉，氫化鉀，甲醇鈉，乙醇鈉，第三丁醇鉀等之鹼金屬鹽類，三乙胺，二異丙甲基胺，二甲苯胺，吡啶，4-N-N-二甲胺基吡啶，4-(1-N-六氫吡啶)吡啶等有機鹼類等。上述鹼之使用量係用對式 (8) 所示鹵化酯而言為 1 ~ 10 莫耳當量。

所用反應溶媒並不特別限制，具體言可為甲醇，乙醇，丙醇，2-甲基乙醇，丁醇，第三丁醇等醇類，丙酮，甲基乙基酮，甲基異丁酮等酮類，苯，甲苯，二甲苯等芳香族烴基，二氯甲烷，氯仿等鹵素烴類，N,N-二甲基甲醯胺，N,N-二甲基乙醯胺，二甲亞砷等非質子性極性溶媒，或此等之混合溶媒等。此等中尤以丙酮，N,N-二甲基甲醯胺，N,N-二甲基乙醯胺等為宜。

反應溫度係在室溫至溶媒之沸點範圍下進行。反應時間係視其條件而適當選擇，大約 30 分鐘 ~ 24 小時左右即可完成。

上述式 (1) 之化合物係做為增強化學性正型抗蝕材料之溶解控制劑有用者，這時本發明之溶解控制劑係由一種上述式 (1) 化合物或二種以上之混合物所成。這時溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(21)

解控制劑係酚性羥基之氫原子取代為酸不安定基之比率，即全部 R<sup>4</sup>中之酸不安定基量為以 10 ~ 100 莫耳%，較佳係 30 ~ 100 莫耳%，更佳係 50 ~ 100 莫耳% 為宜。

在此所稱 R<sup>4</sup>中之酸不安定基量為 10 ~ 100 莫耳% 係指包含上述式(1)所示化合物，其一分子中之 R<sup>4</sup>中酸不安定基為在 10 ~ 100 莫耳% 範圍之化合物以外，亦包含上述式(1)中 R<sup>4</sup>之全部為氫原子之化合物，與 R<sup>4</sup>之至少一個為酸不安定基之化合物所成混合物，而該混合物中之全部 R<sup>4</sup>的 10 ~ 100 莫耳% 為酸不安定基的混合物在內者。

本發明中還提供含有上述溶解控制劑在內之三成份系增強化學性正型抗蝕材料。其具體實施形態如下。

一種增強化學性正型抗蝕材料，其為含有

(A) 有機溶劑

(B) 鹼可溶性樹脂

(C) 酸發生劑

(D) 上述式(1)所示之溶解控制劑，並視其需要

(E) 上述式(1)以外之溶解控制劑。

在此(A)成份之有機溶劑可為環己酮，2-庚酮，3-庚酮，4-庚酮，甲基-2-正戊酮等酮類，3-甲氧基丁醇，3-甲基-3-甲氧基丁醇，1-甲氧基-2-丙醇，1-乙氧基-2-丙醇等醇類，丙二醇-甲醚，乙二醇-甲醚，丙二醇-乙醚，乙二醇-乙醚，丙二醇二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(22)

甲醚，二乙二醇二甲醚，乙二醇—第三丁醚甲醚（1—第三丁氧基—2—甲氧基乙烷），乙二醇—第三丁醚乙醚（1—第三丁氧基—2—乙氧基乙烷）等醚類，丙二醇—甲醚乙酸酯，丙二醇—乙醚乙酸酯，乳酸乙酯，丙酮酸乙酯，乙酸丁酯，甲基—3—甲氧基丙酸酯，乙基—3—乙氧基丙酸酯，乙酸第三丁酯，丙酸第三丁酯， $\beta$ -甲氧基異丁酸甲酯等酯類，此等可單獨一種或混合二種以上使用。此等中以對抗蝕成份之溶解性優的1—乙氧基—2—丙醇，或安全性與對抗蝕成份之溶解性優的丙二醇—甲醚乙酸酯（ $\alpha$ 型， $\beta$ 型均可）較適於使用。

又，基質樹脂之（B）成份的鹼可溶性樹脂可為聚羥基苯乙烯或其衍生物。聚羥基苯乙烯之衍生物係以聚羥基苯乙烯之羥基的一部份氫原子被對酸不安定之一種以上基所取代者為宜，羥基苯乙烯之共聚物亦可用。

前者時做為對酸不安定之取代基係以第三丁基，第三丁氧羰基，第三丁氧羰甲基等第三丁基衍生物之取代基，1—乙氧乙基，1—正丙氧乙基，1—異丙氧乙基，1—正丁氧乙基，1—異丁氧乙基，1—第二氧乙基，1—第三丁氧乙基，1—第三戊氧乙基，1—乙氧基—正丙基，1—環己基乙基等直鏈狀或支鏈狀縮醛基，四氫呋喃基，四氫派喃基，2—甲氧基—四氫呋喃基等環狀縮醛基為宜。惟此等不僅為一種，亦可以有二種以上在同一聚合物鏈上被使用，例如使用二種取代基在同一聚合物鏈上時的組合以第三丁氧羰基與1—正丁氧乙基，第三丁氧羰基與1

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

## 五、發明說明(23)

— 乙氧基 — 正丙基等為宜。又，此聚羥基苯乙烯衍生物之重量平均分子量係以 3000 ~ 100,000 為宜。後者時羥基苯乙烯之共聚物可為羥基苯乙烯與苯乙烯之共聚物，羥基苯乙烯與丙烯酸第三丁酯之共聚物，羥基苯乙烯與甲基丙烯酸第三丁酯之共聚物，羥基苯乙烯與順丁烯二酐之共聚物，羥基苯乙烯與順丁烯二酸二第三丁酯之共聚物。

又，聚羥基苯乙烯或其衍生物之重量平均分子量係 3,000 ~ 100,000 為宜，3000 以下時有時成膜性，析像度不佳，100,000 以上時有時析像性不佳。

(C) 成份之酸發生劑可使用公知者，可為例如以下式(13)



(惟式中 R 係相同種類或不同種類之芳香族羥基或烷基。芳香族羥基可為取代，或非取代，例如可為苯基，第三丁氧苯基，第三丁苯基，第三丁氧羰氧苯基，第三丁氧羰基甲氧苯基，第三丁基二甲矽烷氧苯基，四氫呋喃氧苯基，1-乙氧乙氧苯基，1-丙氧乙氧苯基，1-第三丁氧乙氧苯基等，又，烷基時可為直鏈狀，支鏈狀，環狀之任一，可為例如甲基，乙基，環己基，2-氧代環己基等。M 係銻或碘鎘，A 係對甲苯磺酸根基，三氟甲磺酸根基，十

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

像

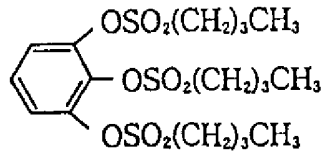
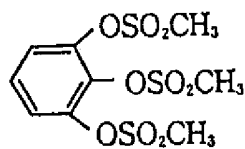
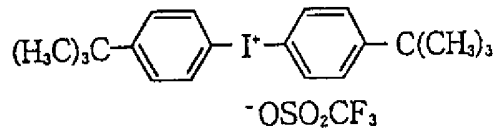
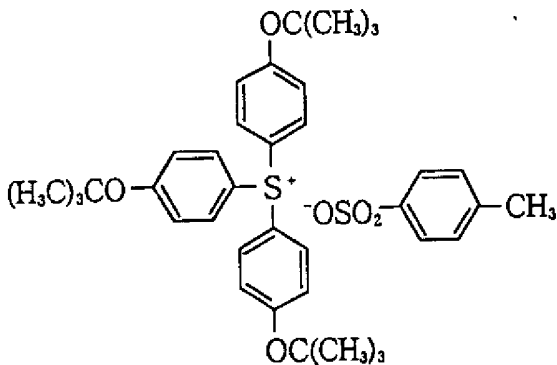
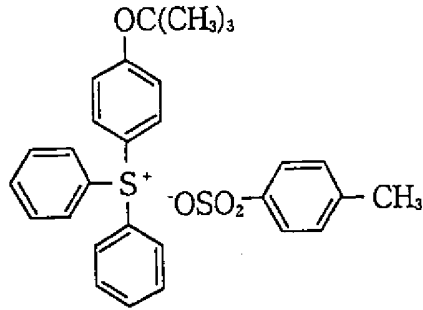
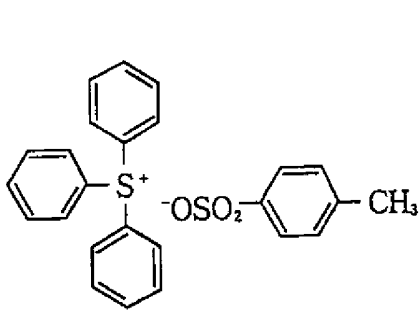
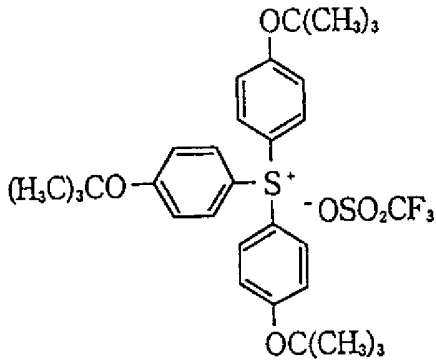
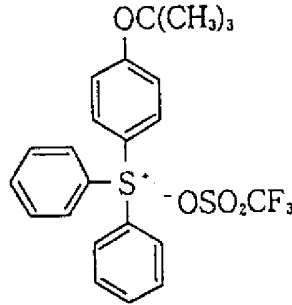
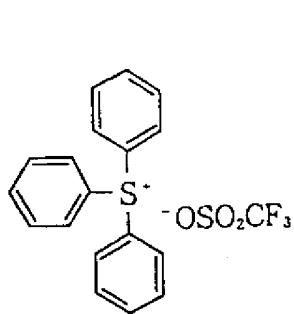
## 五、發明說明(24)

氟丁磺酸根基，丁磺酸根基或  $C_1 \sim C_{20}$  直鏈狀，支鏈狀或環狀之烷基磺酸根基， $r$  係 2 或 3 )。

所示之鎘鹽以外，還可為 2 - 硫己羧基 - 2 - (對甲苯磺醯基) 丙烷，2 - 異丙羧基 - 2 - (對甲苯磺醯基) 丙烷等  $\beta$  - 酮磺酸衍生物，1, 2, 3 - 三(甲磺醯氧基) 苯，1, 2, 3 - 三(正丁磺醯氧基) 苯，1, 2, 3 - 三(三氟甲磺醯基) 苯，1, 2, 3 - 三(正甲苯磺醯氧基) 苯，1, 2, 3 - 三( (+ ) 10 - 茨磺醯氧基) 苯等苯三酚之磺酸酯衍生物，甲苯磺酸 2 - 硝基苯甲酯，甲苯磺酸 2, 6 - 二硝基苯甲酯等硝基苯甲基甲苯磺酸衍生物，3, 4, 5 - 三(5 - 重氮苯醯磺醯氧基) 二苯甲酮，3, 4, 5 - 三(4 - 重氮苯醯磺醯氧基) 二苯甲酮等重氮苯醯磺酸酯衍生物， $\alpha, \alpha'$  - 聯苯基磺醯重氮甲烷， $\alpha, \alpha'$  - 雙(對第三丁基苯磺醯基) 重氮甲烷， $\alpha, \alpha'$  - 雙(對第三丁氧基苯磺醯基) 重氮甲烷， $\alpha, \alpha'$  - 雙(第三丁磺醯基) 重氮甲烷， $\alpha, \alpha'$  - 雙環己基磺醯基重氮甲烷等  $\alpha, \alpha'$  - 雙芳基或雙烷磺醯基重氮甲烷衍生物，更可為 N - 三氟甲磺醯氧基酞醯亞胺，N - (對甲苯磺醯氧基) 酞醯亞胺，N - 三氟甲磺醯氧基丁二醯亞胺，N - (對甲苯磺醯氧基) 丁二醯二胺，N - 茨磺醯氧基苯二甲醯亞胺，5 - 原冰片烯 - 2, 3 - 二羧醯亞胺 - 基 - 甲苯磺酸酯，5 - 原冰片烯 - 2, 3 - 二羧醯亞胺 - 基 - 正丁磺酸酯等 N - 磺醯氧醯亞胺衍生物，二苯基二碲，二環己基二碲等二碲衍生物等。

五、發明說明 (25)

具體言較佳係使用以下化合物，此等中可用單獨之一種或組合二種以上使用。

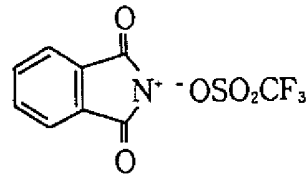
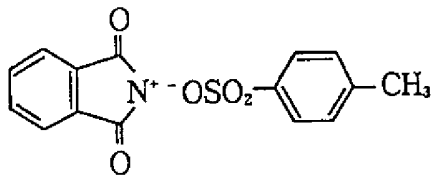
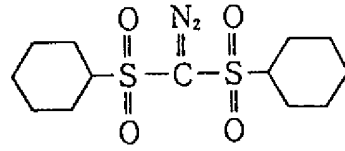
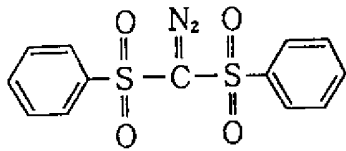
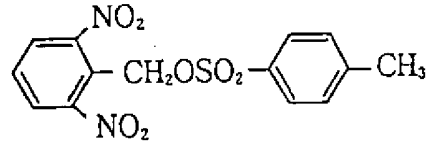
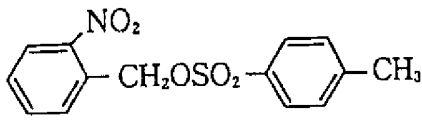


經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表  
訂  
線

## 五、發明說明(26)



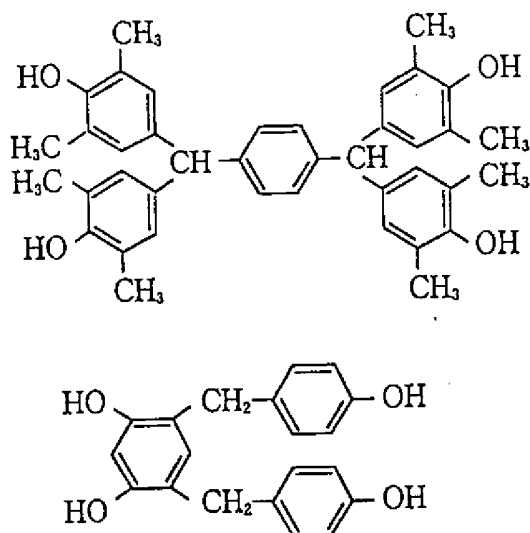
本發明之三成份系增強化學性正型抗蝕材料係配合  
150~700份(重量份,以下均同),較佳為250  
~500份(A)成份之有機溶劑,70~90份,較佳  
為75~85份(B)成份之鹼可溶性樹脂,0.5~  
1.5份,較佳為2~8份(C)成份之酸發生劑為宜。

本發明中係做為(D)成份配合上述式(1)之溶解  
控制劑者,視其需要除上述式(1)之溶解控制劑以外,  
還可配合(E)成份之其他溶解控制劑。(E)成份之其  
他溶解控制劑係只要分子內具有一個以上可藉由酸予以分  
解之基者,低分子量化合物或聚合物均無妨。

低分子量之化合物可為例如雙酚A或以多酚化合物之  
羥基中氫原子被第三丁氧基,第三丁氧羰基,第三丁氧羰  
甲基等第三丁基衍生物之取代基,1-乙氧乙基,1-丙  
氧乙基,1-正丁氧乙基,1-異丁氧乙基,1-第三丁

## 五、發明說明(27)

氧乙基，1-第三戊氧乙基等直鏈狀或支鏈狀縮醛基，四氫呋喃基，四氫吡喃基等環狀縮醛基所取代之化合物。



聚合物之溶解控制劑可為例如對丁氧基苯乙烯與丙烯酸第三丁酯之共聚物，或對丁氧基苯乙烯與順丁烯二酐之共聚物等。這時重量平均分子量係500~10000為宜。

本發明中做為(D)成份之上述式(1)的溶解控制劑配合量係以1~40份，尤以5~25份為宜，1份以下時無法得充分之溶解抑制效果，40份以上時會有降低抗蝕材料之耐熱性的情形。

又，視其需要上述式(1)之溶解控制劑以外欲配合其他溶解控制劑為(E)成份時，(E)成份之溶解控制劑係以配合1~40份，尤其5~25份範圍為宜。

上述抗蝕材料還可以添加為PED之安定性的羧酸衍生物，含氮化合物，為提高塗佈性之界面活性劑，為減少來自基板之散反射的吸光性材料等添加劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
後

## 五、發明說明(28)

做爲羧酸衍生物具體言可爲4-羥苯基乙酸，3-羥苯基乙酸，2-羥苯基乙酸，3-(4-羥苯基)丙酸，3-(2-羥苯基)丙酸，2,5-二羥苯基乙酸，3,4-二羥苯基乙酸，1,2-苯二乙酸，1,3-苯二乙酸，1,4-苯二丙酸，苯甲酸，4,4-(4-羥苯基)戊酸，4-第三丁氧苯基乙酸，4-(4-羥苯基)丁酸，3,4-二羥基苦杏仁酸，4-羥基苦杏仁酸等。本發明之抗蝕材料中之羧酸衍生物的配合量係0.1~15份，尤以1~10份爲宜。

又，含氮化合物係可爲一級，二級，三級之脂肪族胺，混雜胺，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，醯胺衍生物等。

具體言，一級脂肪族可爲氨，甲胺，乙胺，丙胺，丁胺，戊胺，己胺，庚胺，辛胺，壬胺，癸胺，月桂胺，十六烷胺，亞甲二胺，乙二胺，四乙二胺等，二級脂肪族胺可爲二甲胺，二乙胺，二丙胺，二丁胺，二戊胺，二己胺，二庚胺，二辛胺，二壬胺，二癸胺，二甲基亞甲二胺，二甲基乙二胺，二甲基四乙二胺等。三級脂肪族胺可爲例如三甲胺，三乙胺，三丙胺，三丁胺，三戊胺，三己胺，三庚胺，三辛胺，四甲基亞甲二胺，四甲基乙二胺，四甲基四乙二胺等。

又，混雜胺可爲二甲基乙胺，甲基乙基丙胺等。芳香

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(29)

族，雜環胺類係具體言可為例如苯胺，苯乙胺，苯甲基二甲胺，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，4-硝基苯胺，甲苯胺，二硝基苯胺等），甲苯胺衍生物（例如甲苯胺，N，N-二甲基甲苯胺等），喹啉，胺基苯甲酸，N-苯基苯基甲苯胺，N-甲基二苯基胺，三苯基胺，苯二胺，茶胺，二胺基茶，吡咯衍生物（例如吡咯，甲基吡咯，二甲基吡咯，N-甲基吡咯等），咪唑衍生物（例如咪唑，4-甲基咪唑，4-甲基-2-苯基咪唑等），噁唑衍生物，噻唑衍生物，吡啶衍生物，吡咯啉衍生物（例如吡咯啉，N-甲基四氫吡咯酮，N-甲基吡咯啉等），二氫吡咯衍生物，吡啶衍生物（例如吡啶，甲基吡啶，乙基吡啶，丙基吡啶，丁基吡啶，5-丁基-2-甲吡啶，三甲基吡啶，三乙基吡啶，苯基吡啶，3-甲基-2-苯基吡啶，第三丁基吡啶，二苯基吡啶，苯甲基吡啶，甲氧基吡啶，丁氧基吡啶，二甲氧基吡啶，1-甲基-2-吡啶酮，4-四氫吡咯吡啶，1-甲基-4-苯基吡啶，2-(1-乙基丙基)吡啶等），六氫吡啶衍生物，嘧啶衍生物，嘌呤衍生物，喹啉衍生物，咪唑衍生物，吡啶衍生物，菸鹼醯胺衍生物，腺苷衍生物，腺嘌呤衍生物，硫苯，二胺基砷等。

另外，具有羧基之含氮化合物係有胺基酸衍生物（例如菸鹼酸，丙胺酸，精胺酸，天冬胺酸，麩胺酸，甘胺酸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

裝

### 五、發明說明 (30)

，組織胺酸，異亮胺酸，甘胺醯亮胺酸，亮胺酸，甲硫胺酸，苯丙胺酸，蘇胺酸，賴胺酸，3-胺基吡咩-2-羧酸，甲氧基丙胺酸等，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，醇性含氮化合物有2-羥基吡咩，胺基甲酚，硫胺素茶二磺酸鹽，吡咩磺酸，乙醇胺，二乙醇胺，三乙醇胺，二異丙胺，三異丙胺，三丙胺，1-胺基丁烷-2-二醇，1-胺基丙烷-3-醇，1-胺基丁烷-2-二醇等。醯胺衍生物有甲醯胺，N-甲基甲醯胺，N，N-二甲基甲醯胺，乙醯胺，N-甲基乙醯胺，N，N-二甲基乙醯胺，丙醯胺，苯醯胺等。

上述含氮化合物之配合量係對1份酸發生劑為0.001~10份，較佳係0.01~1份。配合量為0.001份以下時無法充分發揮做為添加劑之效果，超過10份時會降低析像度或感度。

又，界面活性劑有全氟化烷基聚氧乙烯乙醇，氟化烷基酯，氧化全氟化胺，全氟烷基EO加成物等。

另外，做為吸光性材料可用二芳基亞砷，二芳基砷，9，10-二甲基蒽，9-芴酮等。

上述抗蝕材料之使用方法，光使用方法等可以採用公知之石印技術，惟上述抗蝕材料係以254~193nm之遠紫外線及電子線的微細圖型化最為合適。

本發明之式(1)化合物係做為溶解控制劑使用時，具有極大之抑制溶解性能，並且遠紫外領域中之光吸收小

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(31)

，配合於增強化學性正型抗蝕材料時，可以對例如遠紫外線，電子線，X射線等高能量線，尤其可對KrF激元雷射感應，感度，析像性，雷射蝕刻耐性優，並且具有極適於蝕刻圖型之耐熱性優之微細加工技術的高析像度。

以下示合成例，實施例及比較例具體說明本發明，惟本發明並不限定以下實施例。又，各例中之份均表示重量份。

## 合成例 1

合成 2 - ( 4 - 第三丁氧羰氧苯基 ) - 2 - { 4 - ( 4 - 第三丁氧羰氧苯基 - 4 - 甲基 ) 環己基 } 丙烷 ( 上述式 ( 5 f ) 中 R<sup>4</sup> = 第三丁氧羰基之化合物 )

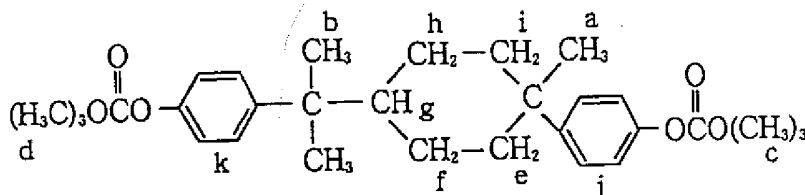
溶解 12.9 g ( 0.04 莫耳 ) 2 - ( 4 - 羥苯基 ) - 2 - { 4 - ( 4 - 甲基 - 4 - 羥苯基 ) 環己基 } 丙烷 ( 上述式 ( 5 f ) 中 R<sup>4</sup> = H 之化合物 ) 溶解於 30 g

THF 與 14 g 吡啶之混合溶媒中。於室溫下一邊攪拌，一邊加入 21.0 g ( 0.096 莫耳 ) 二碳酸二第三丁酯與 8 g THF 之混合物，於 15 ~ 30 °C 範圍繼續攪拌 4 小時。反應完後減壓餾去溶媒，得白褐色結晶。以矽膠管柱層析 ( 溶離溶媒：乙酸乙酯 - 己烷 ) 精製此結晶，得 2 - ( 4 - 第三丁氧羰氧苯基 ) - 2 - { 4 - ( 4 - 第三丁氧羰氧苯基 - 4 - 甲基 ) 環己基 } 丙烷 ( 上述式 ( 5 f ) 中 R<sup>4</sup> = 第三丁氧羰基之下述構造的化合物 )。

收量 12.0 g ( 收率 57.1% ) 純度 99.0%。

五、發明說明 (32)

將所得 2 - ( 4 - 第三丁氧羰氧苯基 ) - 2 - { 4 - ( 4 - 第三丁氧羰氧苯基 - 4 - 甲基 ) 環己基 } 丙烷之核磁共振譜 ( N M R ) , 紅外光譜 ( I R ) 及元素分析值結果如下。



< <sup>1</sup>H - N M R : C D C l s , δ ( p p m ) >

( a )	0 . 7 2 ~ 0 . 8 2	4 重項	3 H
( b )	1 . 2 3 ~ 1 . 3 1	2 重項	6 H
( c , d )	1 . 5 3 ~ 1 . 5 4	2 重項	1 8 H
( e , f , g , h , i )	0 . 6 1 ~ 2 . 7 7	多重項	9 H
( j , k )	7 . 1 2 ~ 7 . 3 5	多重項	8 H

< I R : ( c m <sup>-1</sup> ) >

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

< 元素分析值 : ( % ) C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> O <sub>8</sub> >

理論值 C : 7 3 . 3 H : 8 . 5

實測值 C : 7 3 . 2 H : 8 . 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明 ( 33 )

## 合成例 2

合成 2 - { 4 - ( 1 - 乙氧乙氧基 ) 苯基 } - 2 - { 4 - ( 4 - ( 1 - 乙氧乙氧基 ) 苯基 - 4 - 甲基 ) 環己基 } 丙烷 ( 上述式 ( 5 f ) 中  $R^4 =$  乙氧乙基之化合物 )

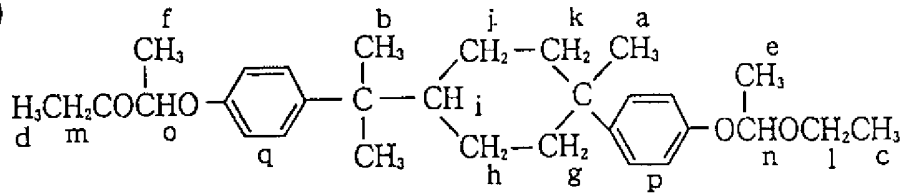
溶解 12.9 g ( 0.04 莫耳 ) 2 - ( 4 - 羥苯基 ) - 2 - { 4 - ( 4 - 甲基 - 4 - 羥苯基 ) 環己基 } 丙烷 ( 上述式 ( 5 f ) 中  $R^4 = H$  之化合物 ) 溶解於 66 g THF 與 55 g 二氯甲烷之混合溶媒中。於室溫下一邊攪拌一邊滴下 17.3 g ( 0.24 莫耳 ) 乙基乙烯醚。再攪拌 20 分鐘後，加入 1.0 g ( 0.004 莫耳 ) 對甲苯磺酸吡錠使之溶解。維持反應溫度於室溫，攪拌 8 小時。冰冷反應液，加入 78 g 0.6% 碳酸氫鈉水溶液，以酸中和，停止反應。減壓下自分液之有機層餾去溶媒，得油狀物。以矽膠管柱層析 ( 溶離溶媒：乙酸乙酯 - 己烷 ) 精製此油狀物，單離 2 - { 4 - ( 1 - 乙氧乙氧基 ) 苯基 } - 2 - { 4 - { 4 - ( 1 - 乙氧乙氧基 ) 苯基 - 4 - 甲基 } 環己基 } 丙烷 ( 參照以下結構式 )。收量 12.0 g ( 收率 64.2% )，純度 97.0%。

將 2 - { 4 - ( 1 - 乙氧乙氧基 ) 苯基 } - 2 - { 4 - ( 4 - ( 1 - 乙氧乙氧基 ) 苯基 - 4 - 甲基 ) 環己基 } 丙烷之 NMR IR 及元素分析值結果示如以下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (34)



<  $^1\text{H} - \text{NMR} : \text{C D C l s}, \delta (\text{p p m}) >$

( a )	0 . 7 4 ~ 0 . 8 4	4 重 項	3 H
( b )	1 . 2 0 ~ 1 . 2 1	2 重 項	6 H
( c , d )	1 . 2 3 ~ 1 . 3 2	2 重 項	6 H
( e , f )	1 . 4 6 ~ 1 . 4 9	4 重 項	6 H
( g , h , i , j , k )	0 . 6 0 ~ 2 . 7 8	多 重 項	9 H
( l , m )	3 . 4 9 ~ 3 . 8 1	多 重 項	4 H
( n , o )	5 . 3 2 ~ 5 . 3 4	多 重 項	2 H
( p , q )	6 . 8 7 ~ 7 . 2 9	多 重 項	8 H

< I R : ( c m  $^{-1}$ ) >

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

< 元素分析值 : ( % ) C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub> >

理論值 C : 7 6 . 9 H : 9 . 5

實測值 C : 7 6 . 9 H : 9 . 5

合成例 3

代替合成例 1 中使用之乙基乙烯醚，使用正丙基乙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(35)

醚，除此外其他均與合成例 1 一樣反應，結果以純度 97.5%，收率 60.3% 得到 2 - { 4 - ( 1 - 正丙氧乙氧基 ) 苯基 } - 2 [ 4 - { 4 - ( 1 - 正丙氧乙氧基 ) 苯基 - 4 - 甲基 } 環己基 ] 丙烷。(上述式 (5 f) 中  $R^4 =$  正丙氧乙基之化合物)。

## 合成例 4

代替合成例 1 中使用之乙基乙烯醚，使用第三丁基乙烯醚，除此外其他均與合成例 1 一樣反應，結果以純度 98.0%，收率 54.6% 得到 2 - { 4 - ( 1 - 第三丁氧乙氧基 ) 苯基 } - 2 [ 4 - { 4 - ( 1 - 第三丁氧乙氧基 ) 苯基 - 4 - 甲基 } 環己基 ] 丙烷。(上述式 (5 f) 中  $R^4 =$  第三丁氧乙基之化合物)。

## 合成例 5

代替合成例 1 中使用之乙基乙烯醚，使用正丁基乙烯醚，除此外其他均與合成例 1 一樣反應，結果以純度 97.8%，收率 55.8% 得到 2 - { 4 - ( 1 - 正丁氧乙氧基 ) 苯基 } - 2 [ 4 - { 4 - ( 1 - 正丁氧乙氧基 ) 苯基 - 4 - 甲基 } 環己基 ] 丙烷。(上述式 (5 f) 中  $R^4 =$  正丁氧乙基之化合物)。

## 合成例 6

代替合成例 1 中使用之乙基乙烯醚，使用異丁基乙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

覽

## 五、發明說明(36)

醚，除此外其他均與合成例1一樣反應，結果以純度97.8%，收率50.7%得到2-(4-(1-異丁氧乙氧基)苯基)-2-[4-(4-(1-異丁氧乙氧基)苯基-4-甲基)環己基]丙烷。(上述式(5f)中R<sup>4</sup>=異丁氧乙基之化合物)。

## 合成例7

合成2-(4-(二甲氧甲氧苯基)-2-[4-(4-二甲氧甲氧苯基-4-甲基)環己基]丙烷

在連接有迪姆羅冷卻管(Dimnoth condenser)之四口燒瓶中放入42.2g(0.13莫耳)2-(4-羥苯基)-2-[4-(4-甲基-4-羥苯基)環己基]丙烷(上述式(5f)中R<sup>4</sup>=H之化合物)與582g(5.4莫耳)原甲酸甲酯，加入0.6g對甲苯磺酸，加熱為130℃，自迪姆羅冷卻管餾去副生之甲醇，反應3小時。冷卻反應依至室溫後，加入410g 0.5%碳酸鉀水溶液，予以攪拌，在其中加入300g二乙醚，萃取有機層。餾去溶媒，以矽膠管柱層析(溶離溶媒：氯仿)精製，做為無色透明之液體單離出2-(4-二甲氧甲氧苯基)-2-[4-(4-二甲氧甲氧苯基-4-甲基)環己基]丙烷(上述式(5f)中R<sup>4</sup>=二甲氧甲基之化合物)。收量52.8g(收率85.9%)，純度98.9%。

## 五、發明說明(37)

## 合成例 8

代替合成例 7 使用之原甲酸甲酯，使用原甲酸乙酯以外，其他均與合成例 7 一樣反應，得純度 98.1%，收率 89.6% 之 2 - (4 - 二乙氧甲氧苯基) - 2 - {4 - (4 - 二乙氧甲氧苯基 - 4 - 甲基) 環己基} 丙烷 (上述式 (5 f) 中 R<sup>4</sup> = 乙氧甲基之化合物)。

## 合成例 9

合成 2 - (4 - 第三丁氧苯基) - 2 - {4 - (4 - 甲基 - 4 - 第三丁氧苯基) 環己基} 丙烷 (上述式 (5 f) 中 R<sup>4</sup> = 第三丁基之化合物)

溶解 16.2 g (0.05 莫耳) 2 - (4 - 羥苯基) - 2 - {4 - (4 - 甲基 - 4 - 羥苯基) 環己基} 丙烷 (上述式 (5 f) 中 R<sup>4</sup> = H 之化合物) 溶解於 24 g THF 與 43 g 二氯甲烷之混合溶媒中。在乾冰甲醇浴中冷卻至 -30°C，一邊攪拌一邊加入 79.2 g (1.4 莫耳) 液體異丁烯後，添加 1.8 g (0.012 莫耳) 三氟甲磺酸。繼而使反應溫度為 -10 ~ -5°C，攪拌 3 小時。反應液中加入 2.4 g (0.024 莫耳) 三乙胺，以酸中和，停止反應。反應液中加入 100 g 氯仿予以混合，使用 100 g 水洗淨三次。餾去所得有機層之溶媒，得油狀物。以矽膠管柱層析 (溶離溶媒：氯仿 - 甲醇) 精製此油狀物，單離出 2 - (4 - 第三丁氧苯基) - 2 - {4 - (4 - 甲基 - 4 - 第三丁氧苯基) 環己基} 丙烷 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明(38)

上述式(5f)中R<sup>4</sup>=第三丁基之化合物)。收量  
13.1g(收率60.1%)，純度98.9%。

## 合成例10

合成2-(4-第三丁氧羰甲氧苯基)-2-(4-(4-  
-甲基-4-第三丁氧羰甲氧苯基)環己基)丙烷(上述  
式(5f)中R<sup>4</sup>=第三丁氧羰甲基之化合物)

溶解12.9g(0.04莫耳)2-(4-羥苯基)  
)-2-(4-(4-甲基-4-羥苯基)環己基)丙烷  
(上述式(5f)中R<sup>4</sup>=H之化合物)，13.3g氯  
代乙酸第三丁酯於70g DMF，再放入12.2g碳  
酸鉀，於100℃反應7小時。反應後過濾沈澱之無機鹽  
並予除去，餾去溶媒得粗結晶。以矽膠管柱層析(溶離溶  
媒：乙酸乙酯-己烷)精製，單離得2-(4-第三丁氧  
羰甲氧苯基)-2-(4-(4-甲基-4-第三丁氧羰  
甲基苯基)環己基)丙烷。收量13.4g(收率  
60.8%)，純度99.1%。

## 合成例11

合成上述式(1)中R<sup>4</sup>之33%為第三丁氧基，67%  
為氫原子之化合物

合成例1中除將二碳酸二第三丁酯之量改為5.8g  
(0.026莫耳)以外，其他均與合成例1一樣進行反  
應，得到上述式(5f)中R<sup>4</sup>之33%為第三丁氧羰基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

## 五、發明說明(39)

，67%為氫原子之化合物。藉由NMR分析確認其取代率。收率55.0%。

## 合成例12

合成上述式(1)中R<sup>4</sup>之50%為第三丁氧羰基，50%為氫原子之化合物

合成例1中除將二碳酸二第三丁酯之量改為8.7g(0.040莫耳)以外，其他均與合成例1一樣進行反應，得到上述式(5f)中R<sup>4</sup>之50%為第三丁氧羰基，50%為氫原子之化合物。藉由NMR分析確認其取代率。收率52.5%。

## 合成例13

合成上述式(1)中R<sup>4</sup>之35%為乙氧乙基，65%為氫原子之化合物

除使合成例2中之乙基乙烯醚之量為6.3g(0.088莫耳)以外，其他均與合成例2一樣進行反應，得到上述式(5f)中R<sup>4</sup>之35%為乙氧乙基，65%為氫原子之化合物。取代率係以NMR予以確認。收率59.9%。

## 合成例14

合成上述式(1)中R<sup>4</sup>之50%為乙氧乙基，50%為氫原子之化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

後

## 五、發明說明 (40)

除使合成例 2 中之乙基乙烯醚之量為 9.5 g (0.13 莫耳) 以外，其他均與合成例 2 一樣進行反應，得到上述式 (5 f) 中 R<sup>4</sup> 之 50% 為乙氧乙基，50% 為氫原子之化合物。取代率係以 NMR 予以確認。收率 58.0%。

## 合成例 15

2 - (3, 4 - 二第三丁氧羰氧苯基) - 2 - {4 - (4 - 甲基 - 3, 4 - 二第三丁氧羰氧苯基) 環己基} 丙烷 (上述式 (5 m) 中 R<sup>4</sup> = 第三丁氧羰基之化合物)

純度 99.1%，收率 45.9%。

## 合成例 16

2 - {3, 4 - 二 (1 - 乙氧乙氧基) 苯基} - 2 - {4 - {4 - 甲基 - 3, 4 - 二 (1 - 乙氧乙氧基) 苯基} 環己基} 丙烷 (上述式 (5 m) 中 R<sup>4</sup> = 乙氧乙基之化合物)

純度 98.5%，收率 50.1%。

## 合成例 17

2 - {3, 4 - 二 (1 - 正丙氧乙氧基) 苯基} - 2 - {4 - {4 - 甲基 - 3, 4 - 二 (1 - 正丙氧乙氧基) 苯基} 環己基} 丙烷 (上述式 (5 m) 中 R<sup>4</sup> = 1 - 正丙氧乙基之化合物)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(41)

純度 98.5%，收率 57.8%。

## 合成例 18

2 - { 3, 4 - 二 ( 1 - 第三丁氧乙氧基 ) 苯基 } -  
2 - [ 4 - { 4 - 甲基 - 3, 4 - 二 ( 1 - 第三丁氧乙氧  
基 ) 苯基 } 環己基 ] 丙烷 ( 上述式 ( 5 m ) 中  $R^4 = 1 -$   
第三丁氧乙基之化合物 )

純度 98.5%，收率 51.2%。

## 合成例 19

2 - { 3, 4 - 二 ( 1 - 正丁氧乙氧基 ) 苯基 } - 2  
- [ 4 - { 4 - 甲基 - 3, 4 - 二 ( 1 - 正丁氧乙氧基 )  
苯基 } 環己基 ] 丙烷 ( 上述式 ( 5 m ) 中  $R^4 = 1 -$  正丁  
氧乙基之化合物 )

純度 98.1%，收率 50.8%。

## 合成例 20

2 - { 3, 4 - 二 ( 1 - 異丁氧乙氧基 ) 苯基 } - 2  
- [ 4 - { 4 - 甲基 - 3, 4 - 二 ( 1 - 異丁氧乙氧基 )  
苯基 } 環己基 ] 丙烷 ( 上述式 ( 5 m ) 中  $R^4 =$  異丁氧乙  
基之化合物 )

純度 98.1%，收率 48.2%。

## 合成例 21

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

象

## 五、發明說明(42)

2 - { 3 , 4 - 二 ( 1 - 二甲氧甲氧基 ) 苯基 } - 2  
- { 4 - { 4 - 甲基 - 3 , 4 - 二 ( 1 - 二甲氧甲氧基 )  
苯基 } 環己基 } 丙烷 ( 上述式 ( 5 m ) 中 R<sup>4</sup> = 二甲氧甲  
基之化合物 )

純度 98 . 2 % , 收率 73 . 2 % 。

## 合成例 2 2

2 - { 3 , 4 - 二 ( 1 - 二乙氧甲氧基 ) 苯基 } - 2  
- { 4 - { 4 - 甲基 - 3 , 4 - 二 ( 1 - 二乙氧甲氧基 )  
苯基 } 環己基 } 丙烷 ( 上述式 ( 5 m ) 中 R<sup>4</sup> = 乙氧甲氧  
基之化合物 )

純度 98 . 8 % , 收率 81 . 6 % 。

## 合成例 2 3

2 - ( 3 , 4 - 二第三丁氧苯基 ) - 2 - { 4 - ( 4  
- 甲基 - 3 , 4 - 二第三丁氧苯基 ) 環己基 } 丙烷 ( 上述  
式 ( 5 m ) 中 R<sup>4</sup> = 第三丁基之化合物 )

純度 98 . 8 % , 收率 50 . 2 % 。

## 合成例 2 4

2 - ( 3 , 4 - 二第三丁氧羰甲氧苯基 ) - 2 - { 4  
- ( 4 - 甲基 - 3 , 4 - 二第三丁氧羰甲氧苯基 ) 環己基  
} 丙烷 ( 上述式 ( 5 m ) 中 R<sup>4</sup> = 第三丁氧羰甲基之化合  
物 )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(43)

純度 98.1%，收率 52.8%。

## 合成例 25

合成上述式(5m)中 R<sup>4</sup>之 33% 為第三丁氧羰基，  
67% 為氫原子之化合物

合成例 15 中除將二碳酸二第三丁酯之量改為 5.8 g (0.026 莫耳) 以外，其他均與合成例 1 一樣進行反應，得到上述式(5m)中 R<sup>4</sup>之 33% 為第三丁氧羰基，67% 為氫原子之化合物。藉由 NMR 分析確認其取代率。收率 60.0%。

## 合成例 26

合成上述式(5m)中 R<sup>4</sup>之 50% 為第三丁氧羰基，  
50% 為氫原子之化合物

合成例 15 中除將二碳酸二第三丁酯之量改為 8.7 g (0.040 莫耳) 以外，其他均與合成例 1 一樣進行反應，得到上述式(5m)中 R<sup>4</sup>之 50% 為第三丁氧羰基，50% 為氫原子之化合物。藉由 NMR 分析確認其取代率。收率 58.6%。

## 合成例 27

合成上述式(5m)中 R<sup>4</sup>之 33% 為乙氧乙基，67%  
為氫原子之化合物

除使合成例 16 中之乙基乙烯醚之量為 6.3 g (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

象

### 五、發明說明(44)

0.088 莫耳)以外,其他均與合成例2一樣進行反應,得上述式(5m)中R<sup>4</sup>之33%為乙氧乙基,67%為氫原子之化合物。取代率係以NMR予以確認。收率59.1%。

#### 合成例28

合成上述式(5m)中R<sup>4</sup>之50%為乙氧乙基,50%為氫原子之化合物

除使合成例16中之乙基乙烯醚之量為9.5g(0.13 莫耳)以外,其他均與合成例2一樣進行反應,得上述式(5m)中R<sup>4</sup>之50%為乙氧乙基,50%為氫原子之化合物。取代率係以NMR予以確認。收率57.2%。

分別以上述合成例1,2,11~14之新穎化合物所成溶解控制劑做為DRI,1~6,比較例係用以往之溶解控制劑DRI,9及DRI,10,將此等之248nm下的紫外吸收光譜(溶媒:甲醇)之莫耳吸光係數示於表1。又,一部份酚性羥基被取代者則自平均分子量算出莫耳吸光係數。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(45)

表 1

	溶解控制劑	莫耳吸光係數(248nm)
合成例	DRI. 1	300
	DRI. 2	300
	DRI. 3	290
	DRI. 4	300
	DRI. 5	300
	DRI. 6	320
比較例	DRI. 9	5850
	DRI. 10	4500

由表 1 之結果可知，248nm 之光吸收係本發明之溶解控制劑比以往之溶解控制劑更顯著地減少。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

覽

## 五、發明說明(46)

實施例 1 ~ 20 比較例 1 ~ 7

將一部份羥基之氫原子以第三丁氧羰基保護之以下式 (polym.1) 所示具有重複單位之聚羥基苯乙烯，一部份羥基之氫原子以四氫呋喃基保護之以下式 (polym.2) 所示具有重複單位之聚羥基苯乙烯，一部份羥基之氫原子以 1-乙氧乙基保護之以下式 (polym.3) 所示具有重複單位之聚羥基苯乙烯，或一部份羥基之氫原子以第三丁氧羰基及 1-乙氧乙基保護之以下式 (polym.4) 具有重複單位之所示聚羥基苯乙烯，與選自鎘鹽，苯三酚之磺酸衍生物，苯甲磺酸衍生物，雙烷磺醯基重氮甲烷衍生物，N-磺醯氧基醯亞胺衍生物之以下式 (PAG.1) 至 (PAG.7) 所示酸發生劑，與選自以 0 ~ 100% 範圍之酚性羥基被第三丁氧羰基或 1-乙氧乙氧基所取代之 2-(4-羥苯基)-2-(4-(4-甲基-4-羥苯基)環己基)丙烷，2-(3,4-二第三丁氧羰氧苯基)-2-(4-(4-甲基-3,4-二第三丁氧羰氧苯基)環己基)丙烷，1,4-雙{二{4-(第三丁氧羰氧基-3,5-二甲苯基)甲基}苯，1,5-二(第三丁氧羰氧基)-2,4-二(4-第三丁氧羰氧苯基)甲苯的如下式 (DRI.1) ~ (DRI.10) 所示溶解抑制溶解於溶劑，調製成表 2, 3 所示各種組成之抗蝕材料。

以 0.2 μm 特氟隆製濾器過濾所得抗蝕材料，調製為抗蝕液後，旋塗此抗蝕液於矽晶圓上，塗布 0.7 μm

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

### 五、發明說明(47)

繼而於 100 °C 熱板上烘烤此矽晶圓 120 秒鐘。再使用激元雷射分擋器 (Niccon公司 NSR 2005 EXN A = 0.5) 予以曝光，於 90 °C 烘烤 90 秒鐘，以 2.38% 之氫氧化四甲銨之水溶液顯像，即可得正型圖型。

依以下評估所得抗蝕圖型。

首先求得感度 (E t h)。以可以 1 : 1 析像 0.30  $\mu$ m 線寬之頂部與底部之曝光量做為最適宜曝光量 (感度 : E o p)，以此曝光量下分離之線寬的最小線寬做為評估抗蝕之析像度。又析像之抗蝕圖型形狀係使用掃描型電子顯微鏡觀察。有無浮溢亦使用掃描型電子顯微鏡觀察予以確認。

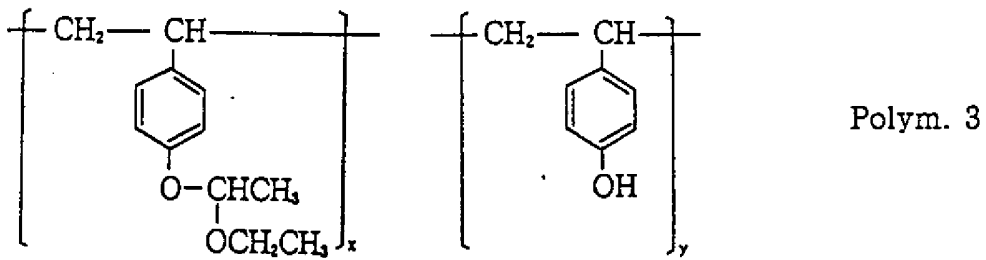
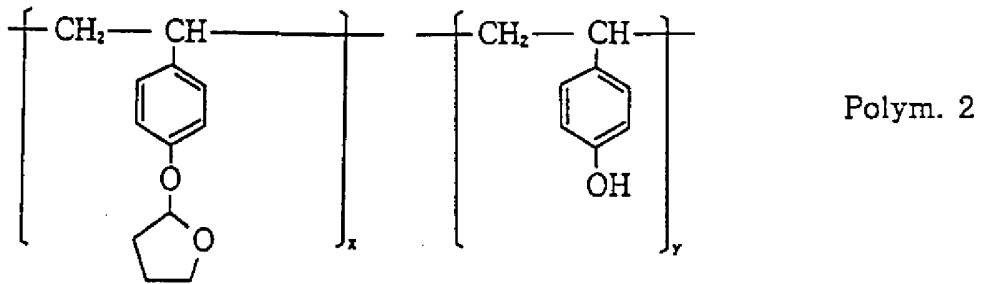
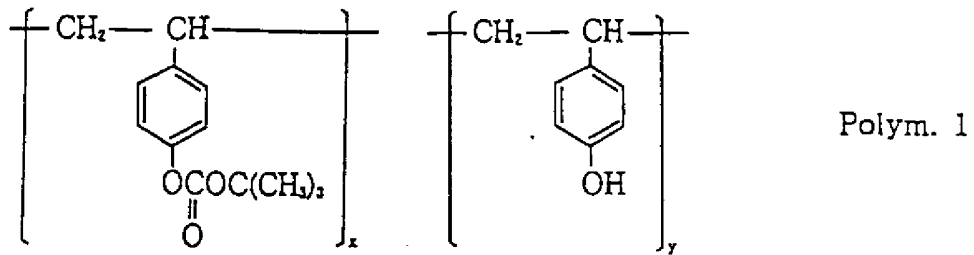
將以上結果示於表 2，表 3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

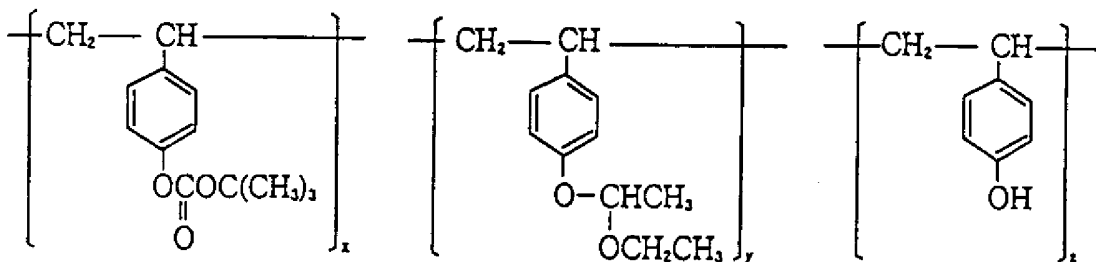
訂

總

五、發明說明(48)



$$x / (x + y) = 0.1 \sim 0.5$$
 重量平均分子量 5,000~50,000



Polym. 4

$$x / (x + y + z) = 0.1 \sim 0.5$$

$$y / (x + y + z) = 0.1 \sim 0.5$$
 重量平均分子量 5,000~50,000

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

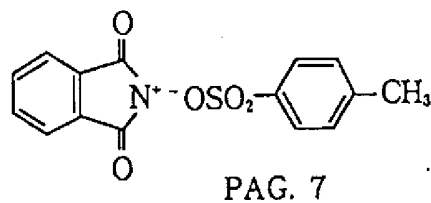
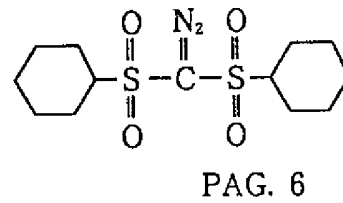
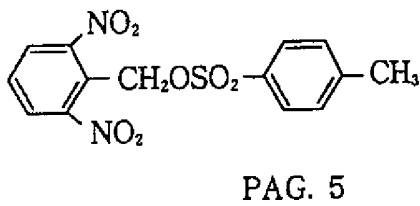
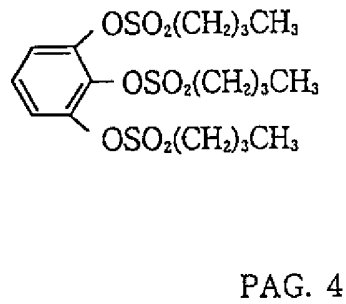
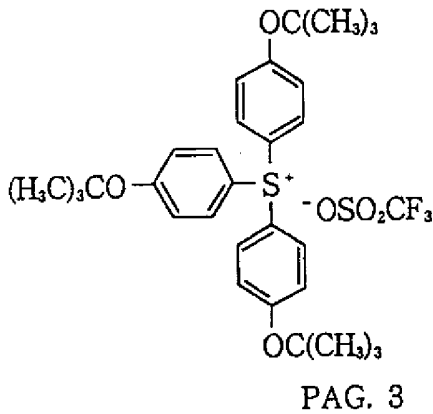
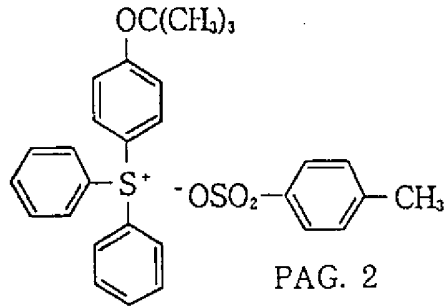
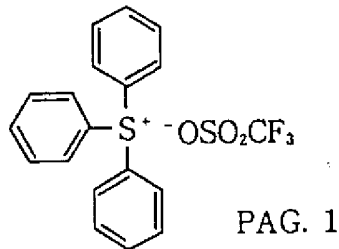
裝

訂

號

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (49)



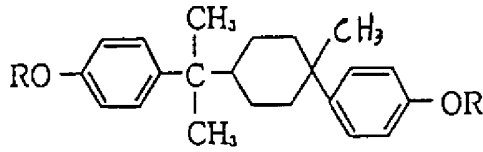
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

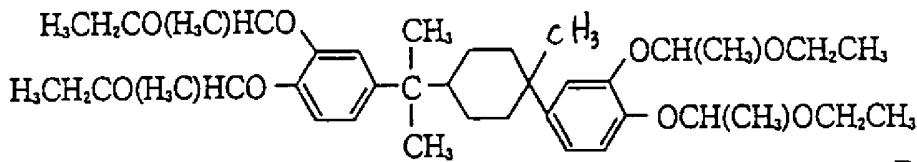
訂

線

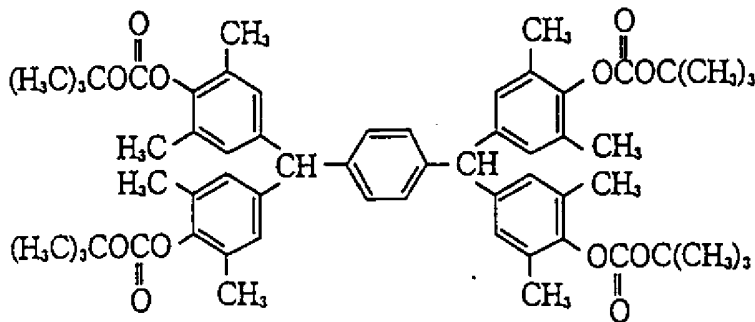
五、發明說明 ( 50 )



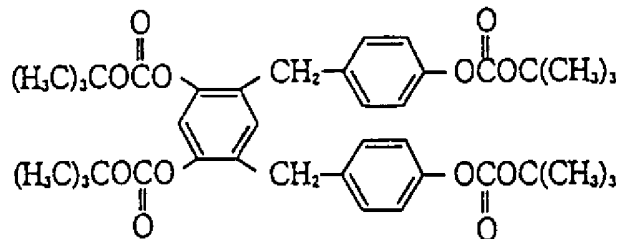
- R = -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (100 %) DRI. 1
- R = -CH(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (100 %) DRI. 2
- R = -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (33 %), H (67 %) DRI. 3
- R = -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (50 %), H (50 %) DRI. 4
- R = -CH(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (33 %), H (67 %) DRI. 5
- R = -CH(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (50 %), H (50 %) DRI. 6
- R = H (100 %) DRI. 7



DRI. 8



DRI. 9



DRI. 10

(請先閱讀背面之注意事項再填(本頁))

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(51)

表2

實施例	抗蝕材料[括弧內:組成比(單位:重量份)]					感度 E <sub>0p</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )	析像度 (μm)	圖型形狀
	鹼可溶性樹脂	酸發生劑	溶解抑制劑	溶媒	含氮化合物			
1	Polym. 1(80)	PAG. 1(5)	DRI. 1(15)	PGMEA(450)	-	4.5	0.24	矩形
2	Polym. 2(80)	PAG. 2(5)	DRI. 2(15)	PGMEA(450)	-	3.5	0.22	矩形
3	Polym. 3(80)	PAG. 3(5)	DRI. 8(15)	PGMEA(450)	-	4.0	0.22	矩形
4	Polym. 4(80)	PAG. 2(1) PAG. 6(4)	DRI. 2(20)	PGMEA(450)	-	8.5	0.24	矩形
5	Polym. 4(80)	PAG. 2(3) PAG. 5(2)	DRI. 2(20)	PGMEA(450)	-	4.5	0.22	矩形
6	Polym. 4(80)	PAG. 3(3) PAG. 7(2)	DRI. 2(20)	EL/BA(500)	-	5.0	0.22	矩形
7	Polym. 1(40) Polym. 2(40)	PAG. 2(5)	DRI. 2(20)	EL/BA(500)	-	3.5	0.22	矩形
8	Polym. 4(80)	PAG. 4(3) PAG. 5(2)	DRI. 1(15)	PGMEA(450)	-	4.0	0.22	矩形
9	Polym. 4(80)	PAG. 2(5)	DRI. 8(15)	PGMEA(450)	-	5.0	0.22	矩形
10	Polym. 4(80)	PAG. 2(5)	DRI. 5(20)	PGMEA(450)	-	4.0	0.23	矩形
11	Polym. 4(80)	PAG. 3(5)	DRI. 6(20)	PGMEA(450)	-	3.5	0.24	矩形
12	Polym. 4(80)	PAG. 2(5)	DRI. 1(15)	EL/BA(500)	*NMP(0.1)	11.0	0.22	矩形
13	Polym. 1(30) Polym. 3(50)	PAG. 3(5)	DRI. 8(15)	EL/BA(500)	*PE(0.06)	10.5	0.20	矩形
14	Polym. 4(80)	PAG. 2(5)	DRI. 2(15)	PGMEA(450)	*TEA(0.06)	11.0	0.20	矩形
15	Polym. 4(80)	PAG. 2(5)	DRI. 3(10) DRI. 9(10)	PGMEA(450)	-	8.0	0.26	矩形
16	Polym. 4(80)	PAG. 3(5)	DRI. 4(10) DRI. 9(10)	PGMEA(450)	-	4.5	0.26	矩形
17	Polym. 4(80)	PAG. 2(5)	DRI. 3(10) DRI. 9(10)	PGMEA(450)	-	3.5	0.26	矩形
18	Polym. 4(80)	PAG. 2(3) PAG. 5(2)	DRI. 6(10) DRI. 9(10)	PGMEA(500)	-	4.5	0.26	矩形
19	Polym. 4(30) Polym. 2(50)	PAG. 2(5)	DRI. 6(10) DIR. 10(10)	PGMEA(450)	-	5.0	0.26	矩形
20	Polym. 4(80)	PAG. 3(3) PAG. 5(2)	DRI. 3(10) DIR. 9(15)	PGMEA(450)	-	4.0	0.26	矩形

PGMEA: 乙酸丙二醇-甲醚酯  
 EL/BA: 乳酸乙酯(85wt%)與乙酸丁酯(15wt%)之混合溶液  
 EIPA: 1-乙氧基-2-丙醇  
 \*NMP: N-甲基吡咯烷酮  
 \*PE: 六氫吡啶乙醇  
 \*TEA: 三乙胺

## 五、發明說明 ( 52 )

表3

比較例	抗蝕材料[括弧內:組成比(單位:重量份)]				感度 Eop (mJ/cm <sup>2</sup> )	析像度 (μm)	圖型形狀
	鹼可溶性樹脂	酸發生劑	溶解抑制劑	溶媒			
1	Polym. 4(80)	PAG. 2(5)	DRI. 9(15)	PGMEA(450)	4.5	0.28	正錐形
2	Polym. 4(40) Polym. 3(40)	PAG. 2(1) PAG. 4(4)	DRI. 9(15)	PGMEA(450)	5.5	0.28	正錐形
3	Polym. 4(80)	PAG. 3(5)	DRI. 10(15)	PGMEA(450)	4.5	0.28	正錐形
4	Polym. 4(80)	PAG. 2(2) PAG. 7(2)	DRI. 10(15)	EIPA(500)	4.0	0.28	正錐形
5	Polym. 1(40) Polym. 3(40)	PAG. 4(1) PAG. 5(4)	DRI. 10(15)	EL/BA(500)	6.0	0.28	正錐形
6	Polym. 4(80)	PAG. 2(5)	DRI. 7(10)	PGMEA(450)	4.0	0.28	正錐形
7	Polym. 4(80)	PAG. 3(1) PAG. 4(4)	DRI. 7(10)	PGMEA(450)	3.5	0.28	正錐形

PGMEA:乙酸丙二醇-甲醚酯

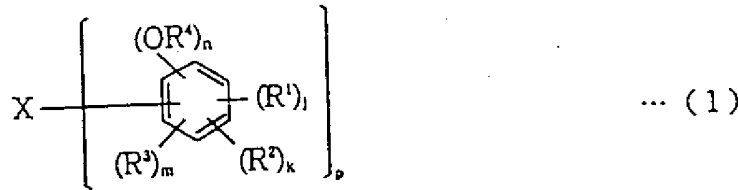
EIPA:1-乙氧基-2-丙醇

EL/BA:乳酸乙酯(85wt%)與乙酸丁酯(15wt%)之混合溶液

四、中文發明摘要 (發明之名稱:

二或三苯基一萜烯烴衍生物，溶解控制劑及增強化學性之正型抗蝕材料

本發明係有關一種以式 (1) 所示之二或三苯基一萜烯烴衍生物，



(式中 X 表示二價或三價之一萜烯烴基，R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup> 分別獨立表示氫原子，直鏈狀或支鏈狀之烷基，直鏈狀或支鏈狀烷氧基，直鏈狀或支鏈狀烷氧烴基，直鏈狀或支鏈狀烯基，或芳基，R<sup>4</sup> 表示氫原子或酸不安定基，R<sup>4</sup> 之至少一個係酸不安定基，n 係 1 ~ 5 整數，j, k, m 係分別為 0

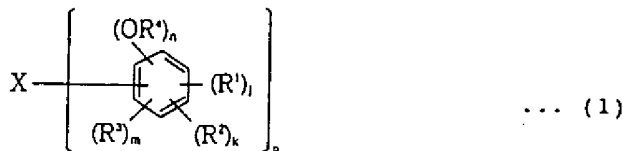
英文發明摘要 (發明之名稱:

TITLE OF THE INVENTION

Di- OR Triphenyl Monoterpene Hydrocarbon Derivatives,  
Dissolution Inhibitors, and  
Chemically Amplified Positive Resist Compositions

ABSTRACT

Di- or triphenyl monoterpene hydrocarbon derivatives of formula (1) are novel.



X is a di- or trivalent monoterpene hydrocarbon group, R<sup>1</sup> to R<sup>3</sup> are hydrogen or an alkyl, alkoxy, alkoxyalkyl, alkenyl or aryl group, R<sup>4</sup> is hydrogen or an acid labile group, at least one R<sup>4</sup> being an acid labile group, letter n is an integer of 1-5, j, k and m are integers of 0-4, n + j + k + m = 5, and p is 2 or 3. When used as a dissolution rate regulator, the compound of formula (1) exerts remarkably enhanced dissolution inhibitory effect and minimized light absorption in the

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 六、申請專利範圍

## 公告本

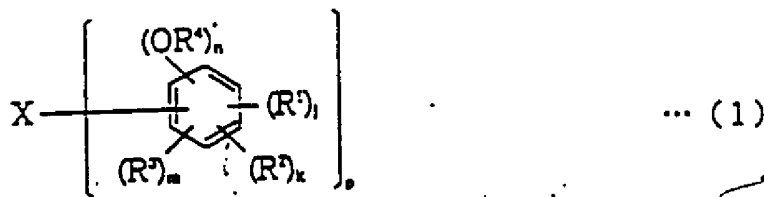
第 85116027 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 1 月 12 日  
修正  
補充

民國 90 年 1 月 修正

1. 一種以式 (1) 所示之二或三苯基一萜烯烴衍生物，



(式中 X 表示二價或三價之單環式一萜烯烴基， $R^1 \sim R^3$  分別獨立表示氫原子、選自碳數 1 至 6 之直鏈狀或支鏈狀之烷基、選自碳數 1 至 6 之直鏈狀或支鏈狀烷氧基、選自碳數 1 至 6 之直鏈狀或支鏈狀烷氧烷基、選自碳數 1 至 6 之直鏈狀或支鏈狀烯基、或芳基； $R^4$  表示氫原子或選自式 (2 a) 所示基、式 (2 b) 所示矽烷基、式 (2 c) 所示縮醛基、或式 (2 d) 所示基之酸不安定基，該混合物中之全部  $R^4$  的 10 ~ 100 莫耳 % 為酸不安定基，n 係 1 ~ 5 整數，j、k、m 係分別為 0 ~ 4 之整數，且可滿足  $n + j + k + m = 5$  之條件，p 係 2 或 3)。



## 六、申請專利範圍



(式中  $R^5 \sim R^{10}$  係分別獨立表示選自碳數 1 至 3 之直鏈狀或支鏈狀之烷基、選自碳數 1 至 3 之直鏈狀或支鏈狀烷氧基、選自碳數 1 至 3 之直鏈狀或支鏈狀烷氧烷基、選自碳數 1 至 3 之直鏈狀或支鏈狀烯基或芳基，此等基亦可在鏈中包含羰基；或  $R^5$  與  $R^6$ ， $R^8$  與  $R^9$  可互相結合形成為環； $R^{11}$  及  $R^{12}$  表示氫原子、選自碳數 1 至 3 之直鏈狀或支鏈狀之烷基、選自碳數 1 至 3 之直鏈狀或支鏈狀烷氧基、選自碳數 1 至 3 之直鏈狀或支鏈狀烷氧烷基、選自碳數 1 至 3 之直鏈狀或支鏈狀烯基、或芳基， $R^{13}$  表示選自碳數 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀之烷基、選自碳數 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀烷氧基、選自碳數 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀烷氧烷基、選自碳數 1 至 10 之直鏈狀或支鏈狀烯基、或芳基，此等基亦可在鏈中含羰基；或  $R^{13}$  與  $R^{12}$  結合形成為環； $R^{14}$  表示選自碳數 1 至 6 之二價脂肪族、脂環式或芳香族基；Y 表示式 (2a) 所示之酸不安定基，q 係 0 或 1)。

2. 一種正型抗蝕材料之溶解控制劑，其為如申請專利範圍第 1 項之衍生物所成。

## 六、申請專利範圍

3. 一種增強化學性之正型抗蝕材料，其特徵為含如申請專利範圍第2項之溶解控制劑所成者。

4. 一種增強化學性之正型抗蝕材料，其特徵為含有  
(A) 150 ~ 700 重量份酮類，醇類，醚類，酯類之有機溶劑，

(B) 70 ~ 90 重量份聚羥基苯乙烯或聚羥基苯乙烯衍生物之鹼可溶性樹脂，

(C) 0.5 ~ 1.5 重量份鎘鹽， $\beta$ -酮磺酸衍生物，苯三酚之磺酸酯衍生物，硝基苯甲磺酸衍生物，重氮苯醌磺酸酯衍生物， $\alpha, \alpha'$ -雙芳基或雙烷磺醯基重氮甲烷衍生物，N-磺醯氧醯亞胺衍生物，二磺衍生物之酸發生劑，

(D) 1 ~ 40 重量份如申請專利範圍第2項之溶解控制劑。

5. 一種增強化學性之正型抗蝕材料，其特徵為含有

(A) 150 ~ 700 重量份酮類，醇類，醚類，酯類之有機溶劑，

(B) 70 ~ 90 重量份聚羥基苯乙烯或聚羥基苯乙烯衍生物之鹼可溶性樹脂，

(C) 0.5 ~ 1.5 重量份鎘鹽， $\beta$ -酮磺酸衍生物，苯三酚之磺酸酯衍生物，硝基苯甲磺酸衍生物，重氮苯醌磺酸酯衍生物， $\alpha, \alpha'$ -雙芳基或雙烷磺醯基重氮甲烷衍生物，N-磺醯氧醯亞胺衍生物，二磺衍生物之酸發生劑，

434461

## 六、申請專利範圍

(D) 1 ~ 40 重量份如申請專利範圍第 ~~1~~<sup>2</sup> 項之溶解控制劑，

(E) 1 ~ 40 重量份至少一種分子內具有一個以上可藉由酸予以分解之基的低分子量化合物及聚合物之如申請專利範圍第 2 項之溶解控制劑以外的溶解控制劑。

6. 如申請專利範圍第 4 項或第 5 項之增強化學性正型抗蝕材料，其中做為 (B) 成份之鹼可溶性樹脂使用一部份羥基之氫原子被酸不安定所取代之重量平均分子量 3000 ~ 100,000 的聚羥基苯乙烯。

(請先閱讀背面之注意事項再填)

裝  
訂  
線

# 公告本

申請日期	85 年 12 月 23 日
案 號	85116027
類 別	G03F 7/029

434461

A4

87. 10. 28 修正  
年 月 日 補充

Int. Cl<sup>6</sup>

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 型 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	二或三苯基一萜烯烴衍生物、溶解控制劑及增強化學性之正型抗蝕材料
	英 文	DI-OR TRIPHENYL MONOTERPENE HYDROCARBON DERIVATIVES, DILUTION INHIBITORS, AND CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE RESIST COMPOSITIONS
二、發明 創作	姓 名	(1) 永田岳志 (2) 渡邊聰 (3) 西恒寬
	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 — — (2) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 — — (3) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 — —
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 名 姓	(1) 金川千尋

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

434461

申請日期	85 年 12 月 23 日
案 號	85116027
類 別	

A4  
 87.10.29 修正  
 年 月 日 補充

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 型 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 島山潤 (5) 名倉茂廣 (6) 石原俊信
	國 籍	(4) 日本                      (5) 日本                      (6) 日本 (4) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 —
	住、居所	(5) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 —  (6) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 —
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

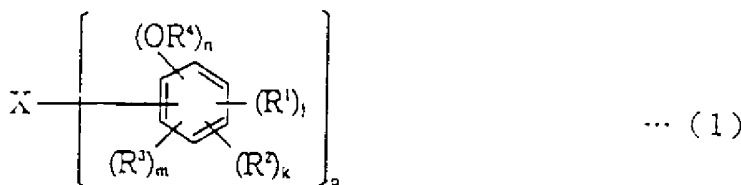
五、發明說明(3)

顯像液，以提高曝光部之溶解速度。

惟使用上述化合物做為溶解控制劑之增強化學性正型抗蝕材料係顯像時有無法得到高析像度之缺點。根據推測其係因上述化合物係在遠紫外領域中光吸收大為其理由。所以使用含此化合物之增強化學性正型抗蝕材料於遠紫外線石印術時，很難形成具有對基板垂直之側壁的圖型，終究無法得到高析像度，此點乃成為彼等必須改進之課題。

本發明係有鑑於上述而被開發者，以提供適於微細加工技術，具有高析像度，適於做為增強化學性正型抗蝕材料之成份的新穎二或三苯基-萘烯烴衍生物，由此衍生物所成溶解控制劑及含有此溶解控制劑之正型抗蝕材料為目的。

本發明人等係為達成上述目的經再三深入研討之結果，發現以下式(1)所示新穎之二或三苯基-萘烯烴衍生物係做為溶解控制劑具有優異之特性，並且做為適於微細加工技術具有高析像度的增強化學性正型抗蝕材料之成份極適合，尤其在遠紫外線石印時可以發揮極大威力者。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 40 )

除使合成例 2 中之乙基乙烯醚之量為 9 . 5 g ( 0 . 1 3 莫耳 ) 以外，其他均與合成例 2 一樣進行反應，得到上述式 ( 5 f ) 中 R<sup>4</sup>之 5 0 % 為乙氧乙基，5 0 % 為氫原子之化合物。取代率係以 N M R 予以確認。收率 5 8 . 0 % 。

## 合成例 1 5

2 - ( 3 , 4 - 二第三丁氧羰氧苯基 ) - 2 - { 4 - ( 4 - 甲基 - 3 , 4 - 二第三丁氧羰氧苯基 ) 環己基 } 丙烷 ( 上述式 ( 5 m ) 中 R<sup>4</sup> = 第三丁氧羰基之化合物 )

純度 9 9 . 1 % ，收率 4 5 . 9 % 。

## 合成例 1 6

2 - { 3 , 4 - 二 ( 1 - 乙氧乙氧基 ) 苯基 } - 2 - { 4 - { 4 - 甲基 - 3 , 4 - 二 ( 1 - 乙氧乙氧基 ) 苯基 } 環己基 } 丙烷 ( 上述式 ( 5 m ) 中 R<sup>4</sup> = 乙氧乙基之化合物 )

純度 9 8 . 5 % ，收率 5 0 . 1 % 。

## 合成例 1 7

2 - { 3 , 4 - 二 ( 1 - 正丙氧乙氧基 ) 苯基 } - 2 - { 4 - { 4 - 甲基 - 3 , 4 - 二 ( 1 - 正丙氧乙氧基 ) 苯基 } 環己基 } 丙烷 ( 上述式 ( 5 m ) 中 R<sup>4</sup> = 1 - 正丙氧乙基之化合物 )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(46)

實施例 1 ~ 20 比較例 1 ~ 7

將一部份羥基之氫原子以第三丁氧羰基保護之以下式 (polym.1) 所示具有重複單位之聚羥基苯乙烯，一部份羥基之氫原子以四氫呋喃基保護之以下式 (polym.2) 所示具有重複單位之聚羥基苯乙烯，一部份羥基之氫原子以 1-乙氧乙基保護之以下式 (polym.3) 所示具有重複單位之聚羥基苯乙烯，或一部份羥基之氫原子以第三丁氧羰基及 1-乙氧乙基保護之以下式 (polym.4) 具有重複單位之所示聚羥基苯乙烯，與選自鎘鹽，苯三酚之磺酸衍生物，苯甲磺酸衍生物，雙烷磺醯基重氮甲烷衍生物，N-磺醯氧基醯亞胺衍生物之以下式 (PAG.1) 至 (PAG.7) 所示酸發生劑，與選自以 0 ~ 100% 範圍之酚性羥基被第三丁氧羰基或 1-乙氧乙氧基所取代之 2-(4-羥苯基)-2-(4-(4-甲基-4-羥苯基)環己基)丙烷，2-(3,4-二第三丁氧羰氧苯基)-2-(4-(4-甲基-3,4-二第三丁氧羰氧苯基)環己基)丙烷，1,4-雙{二{4-(第三丁氧羰氧基-3,5-二甲苯基)甲基}苯，1,5-二(第三丁氧羰氧基)-2,4-二(4-第三丁氧羰氧苯基)甲苯的如下式 (DRI.1) ~ (DRI.10) 所示溶解抑制溶解於溶劑，調製成表 2, 3 所示各種組成之抗蝕材料。

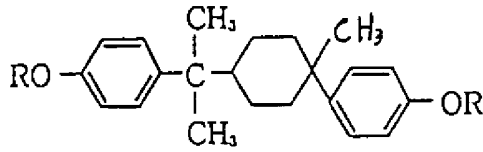
以 0.2 μm 特氟隆製濾器過濾所得抗蝕材料，調製為抗蝕液後，旋塗此抗蝕液於矽晶圓上，塗布 0.7 μm

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

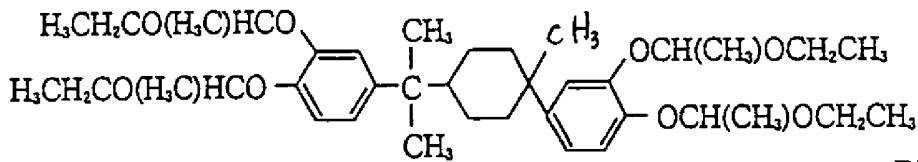
訂

終

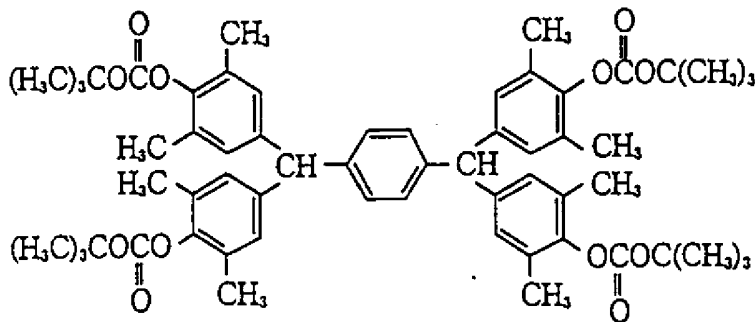
五、發明說明 ( 50 )



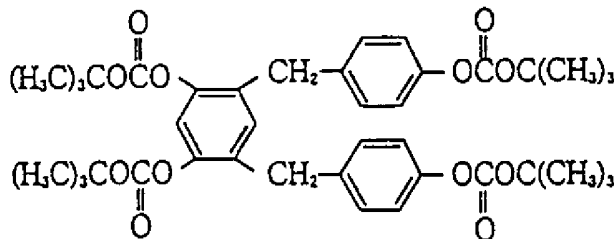
- R = -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (100 %) DRI. 1
- R = -CH(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (100 %) DRI. 2
- R = -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (33 %), H (67 %) DRI. 3
- R = -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (50 %), H (50 %) DRI. 4
- R = -CH(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (33 %), H (67 %) DRI. 5
- R = -CH(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (50 %), H (50 %) DRI. 6
- R = H (100 %) DRI. 7



DRI. 8



DRI. 9



DRI. 10

(請先閱讀背面之注意事項再填(本頁))

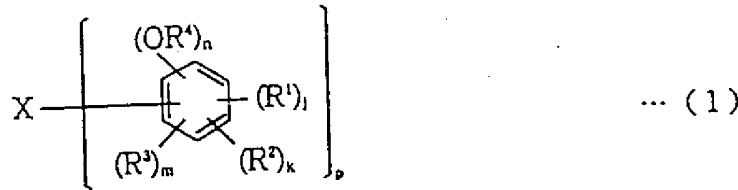
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱:

二或三苯基一萜烯烴衍生物，溶解控制劑及增強化學性之正型抗蝕材料

本發明係有關一種以式 (1) 所示之二或三苯基一萜烯烴衍生物，



(式中 X 表示二價或三價之一萜烯烴基，R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup> 分別獨立表示氫原子，直鏈狀或支鏈狀之烷基，直鏈狀或支鏈狀烷氧基，直鏈狀或支鏈狀烷氧烴基，直鏈狀或支鏈狀烯基，或芳基，R<sup>4</sup> 表示氫原子或酸不安定基，R<sup>4</sup> 之至少一個係酸不安定基，n 係 1 ~ 5 整數，j, k, m 係分別為 0

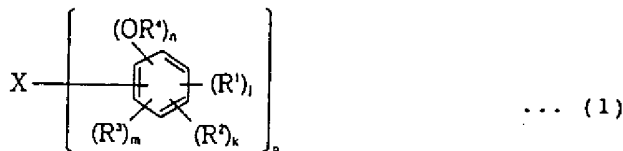
英文發明摘要 (發明之名稱:

TITLE OF THE INVENTION

Di- OR Triphenyl Monoterpene Hydrocarbon Derivatives,  
Dissolution Inhibitors, and  
Chemically Amplified Positive Resist Compositions

ABSTRACT

Di- or triphenyl monoterpene hydrocarbon derivatives of formula (1) are novel.



X is a di- or trivalent monoterpene hydrocarbon group, R<sup>1</sup> to R<sup>3</sup> are hydrogen or an alkyl, alkoxy, alkoxyalkyl, alkenyl or aryl group, R<sup>4</sup> is hydrogen or an acid labile group, at least one R<sup>4</sup> being an acid labile group, letter n is an integer of 1-5, j, k and m are integers of 0-4, n + j + k + m = 5, and p is 2 or 3. When used as a dissolution rate regulator, the compound of formula (1) exerts remarkably enhanced dissolution inhibitory effect and minimized light absorption in the

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 六、申請專利範圍

## 公告本

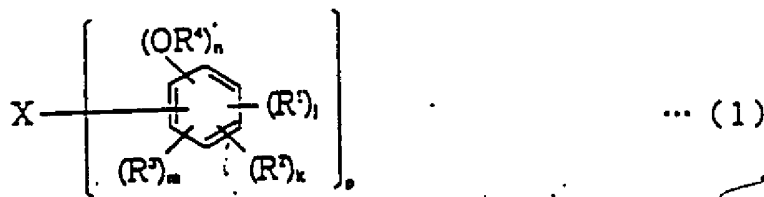
第 85116027 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 1 月 12 日  
修正  
補充

民國 90 年 1 月 修正

1. 一種以式 (1) 所示之二或三苯基一萜烯烴衍生物，



(式中 X 表示二價或三價之單環式一萜烯烴基， $R^1 \sim R^3$  分別獨立表示氫原子、選自碳數 1 至 6 之直鏈狀或支鏈狀之烷基、選自碳數 1 至 6 之直鏈狀或支鏈狀烷氧基、選自碳數 1 至 6 之直鏈狀或支鏈狀烷氧烷基、選自碳數 1 至 6 之直鏈狀或支鏈狀烯基、或芳基； $R^4$  表示氫原子或選自式 (2 a) 所示基、式 (2 b) 所示矽烷基、式 (2 c) 所示縮醛基、或式 (2 d) 所示基之酸不安定基，該混合物中之全部  $R^4$  的 10 ~ 100 莫耳 % 為酸不安定基，n 係 1 ~ 5 整數，j、k、m 係分別為 0 ~ 4 之整數，且可滿足  $n + j + k + m = 5$  之條件，p 係 2 或 3)。

