

公告本

## 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92130967

※申請日期：92 年 11 月 05 日

※IPC 分類：608F720/28  
G03F 7/033  
G03F 7/039

## 壹、發明名稱：

(中) 丙烯系共聚物及輻射敏感性樹脂組成物

(外) アクリル系共重合体および感放射線性樹脂組成物

## 貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 日商・J S R 股份有限公司

(英) JSR CORPORATION

代表人：(中) 1. 吉田淑則

(英)

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 參、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 石井寬之

(英) ISHII, HIROYUKI

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 J S R 株式會社內

(英)

2. 姓 名：(中) 藤原考一

(英) FUJIWARA, KOUICHI

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 J S R 株式會社內

(英)

3. 姓 名：(中) 山口宙志

(英) YAMAGUCHI, HIROSHI

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 J S R 株式會社內

(英)

4. 姓 名：(中) 西村幸生

(英) NISHIMURA, YUKIO

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 J S R 株式會社內

(英)

## 肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/11/05 ; 2002-320697 ☒ 有主張優先權2. 日本 ; 2002/11/14 ; 2002-330870 ☒ 有主張優先權

(英)

## 肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/11/05 ; 2002-320697 ☒ 有主張優先權2. 日本 ; 2002/11/14 ; 2002-330870 ☒ 有主張優先權

(2)

學加強型正型光阻組成物（參考專利文獻 3）；對具有特定基板密合性脂環式酯及特定脂環式骨架之脫酸性酯，添加第 3 成分用具有前述 2 成分之中間極性的特定脂環式酯而得之 3 元共聚合照相光阻劑用高分子化合物（參考專利文獻 4）；含有特定比率之 3 種具有相同脂環式骨架及特定構造之單體單元的樹脂（參考專利文獻 5）等。

但，目前對半導體領域要求更高之集成度，故對光阻劑用輻射敏感性樹脂組成物要求更優良之解像度。爲了提升解像度以使所形成之圖案形狀更正確，故組合各種輻射敏感性樹脂組成物，例如形成接觸孔及描繪線時使用不同之輻射敏感性樹脂組成物。又，爲了減少製造步驟數而使用單一輻射敏感性樹脂組成物。爲了形成更狹窄之接觸孔而使用顯像後進行後焙燒以縮小接觸孔圖案尺寸之熱流技術，但利用 ArF 準分子雷射（波長 193 nm）、F<sub>2</sub> 準分子雷射（波長 157 nm）等 200 nm 以下所使用的輻射敏感性樹脂組成物無法作爲適用熱流技術之輻射敏感性樹脂組成物。特定是僅使接觸孔或線空間變窄之粗糙蝕刻步驟，對顯像度會有不良影響。

專利文獻 1：專利第 3042618 號公報（申請專利範圍）

專利文獻 2：特開平 9-73173 號公報（段落〔0137〕）

專利文獻 3：特開 2002-156750 號公報（段落〔0008〕）

(3)

專利文獻 4：特開 2002-145955 號公報（段落〔0008〕及〔0009〕）

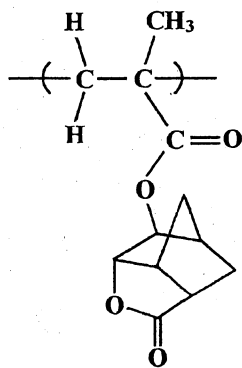
專利文獻 5：特開 2002-201232 號公報（段落〔0009〕及〔0010〕）

### 【發明內容】

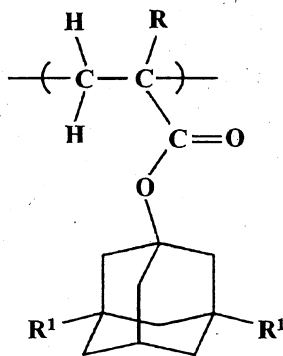
#### 發明之揭示

爲了解決上述問題，故本發明之目的爲，提供具有特定構造之丙烯系共聚物，及使用該共聚物而得之對輻射線具有高透明性，且具有優良之敏感度、解像度、耐乾蝕性及圖案形狀等光阻劑用之基本物性，特別是極適合形成接觸孔及線空間之輻射敏感性樹脂組成物。

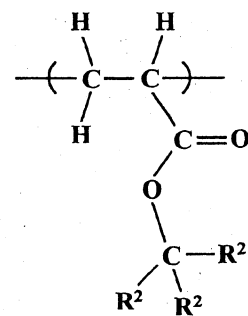
本發明之丙烯系共聚物的特徵爲，含有下列式（1）、式（2）及式（3）所示重覆單位。



(1)



(2)



(3)

式（2）中，R 爲氫原子或甲基， $R^1$  相互獨立爲氫原子、羥基或  $-COOR^3$  基，但至少一個  $R^1$  不爲氫原子， $R^3$  爲氫原子、碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀烷基、碳數 3 至 20 之脂環式烷基，式（3）中， $R^2$  相互獨立爲碳數 4 至

(4)

20 之 1 價脂環式烴基或其衍生物，碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀烷基，但至少 1 個  $R^2$  為該脂環式烴基或其衍生物，又，任何 2 個  $R^2$  可相互鍵結而與各自鍵結之碳原子形成碳數 4 至 20 之 2 價脂環式烴基或其衍生物，且殘餘之  $R^2$  為碳數 1 至 4 的直鏈狀或支鏈狀烷基、碳數 4 至 20 之 1 價脂環式烴基或其衍生物。

本發明之輻射敏感性樹脂組成物的特徵為，含有鹼不溶性或鹼難溶性而受酸作用可成為鹼可溶性的含酸解離性基樹脂，及輻射線發生劑，又，該含酸解離性基樹脂為，含有上述式（1）、式（2）及式（3）所示重覆單位之丙烯系共聚物。

需微細加工之微影技術中，代表性的微影步驟為形成線與空間及接觸孔之步驟。但需微細加工時，同一輻射敏感性樹脂組成物不一定能同時供應面者使用。又，追求光阻劑之解像性能時，線與空間需重視整體圖案形狀，而接觸孔需重視圖案上方之形狀。為了克服該問題經種種檢討後發現，同時含有甲基丙烯酸系重覆單位及丙烯酸系重覆單位時，以同一輻射敏感性樹脂組成物形成線與空間及接觸孔時可得良好圖案形狀，而得廣泛性生產利益。另外，重覆單位（3）選用  $-C(R^2)_3$  所示特定官能基支鏈時，有利於今後推展微細化時，輻射線處理後之加熱處理溫度依賴性問題，而完成本發明。

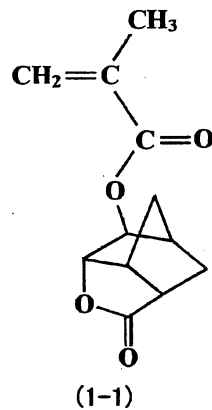
使用本發明之丙烯系共聚物的輻射敏感性樹脂組成物，作為活性放射線，特別是 ArF 準分子雷射（波長 193

(5)

nm) 所代表之遠紫外線感應性化學加強型光阻劑時，除了對輻射線具有高透明性、解像度、敏感度等，及具有良好光阻圖案形狀之光阻劑基本性能外，第一可極度提升耐蝕刻性、耐蝕刻表面粗糙性，第二可調整後焙燒時接觸孔尺寸。又，可減少後焙燒溫度變動所造成的線幅變動。

#### 實施發明之最佳形態

賦予形成聚合物主鏈用式(1)所示重覆單位之單體如，式(1-1)所示甲基丙烯酸酯。



式(2)中，R 為氫原子或甲基； $R^1$  相互獨立為氫原子、羥基或  $-COOR^3$  基，但至少一個  $R^1$  不為氫原子。又以至少 1 個  $R^1$  為羥基為佳。

$-COOR^3$  基之  $R^3$  為，氫原子、碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀烷基、碳數 3 至 20 之脂環式烷基。

碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀烷基如，甲基、乙基、*n*-丙基、*i*-丙基、*n*-丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、*t*-丁基。

碳數 3 至 20 之脂環式烷基如，環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等，或多環型脂環式烷基

(6)

如，二環〔2.2.1〕庚基、三環〔5.2.1.0<sup>2.6</sup>〕癸基、四環〔6.2.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>〕十二烯基、金剛烯基等，或部分環烷基或多環型脂環式烷基受直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基中 1 種以上或 1 個以上取代之基等。

賦予形成聚合物主鏈用式 (2) 所示重覆單位之單體中，較佳為下列單體。

(甲基)丙烯酸 3-羥基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3,5-二羥基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基-5-羧基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基-5-甲氧基羰基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3-羧基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3,5-二羧基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3-羧基-5-羥基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3-羧基-5-甲氧基羰基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基羰基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3,5-二甲氧基羰基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基羰基-5-羥基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基羰基-5-羧基金剛烷-1-基酯等。

賦予形成聚合物主鏈用式 (2) 所示重覆單位之單體中，特佳之單體為，(甲基)丙烯酸 3-羥基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3,5-二羥基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3-羧基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3,5-二羧基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3-羧基-5-羥基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3

(7)

— 甲氧基羰基 — 5 — 羥基金剛烷 — 1 — 基酯等。

式 (3) 中， $R^2$  之碳數 4 至 20 的 1 價脂環式羥基或其衍生物，且至少 1 個為脂環式羥基或其衍生物，或任何 2 個  $R^2$  相互鍵結而與各自鍵結之碳原子所形成的碳數 4 至 20 之 2 價脂環式羥基或其衍生物如，來自二環 [ 2.2.1 ] 庚烷、三環 [ 5.2.1.0<sup>2,6</sup> ] 癸烷、四環 [ 6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup> ] 十二烷、環丁烷、環戊烷、環己烷等環鏈烷類等之脂環族環所形成的基；該脂環族環所形成之基例如受甲基、乙基、*n*-丙基、*i*-丙基、*n*-丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、*t*-丁基等碳數 1 至 4 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基中 1 種以上或 1 個以上取代之基等。

又， $R^2$  之 1 價或 2 價脂環式羥基的衍生物如，具有 1 種以上或 1 個以上羥基；羧基；氧基（即，=O 基）；羥基甲基、1-羥基乙基、2-羥基乙基、1-羥基丙基、2-羥基丙基、3-羥基丙基、2-羥基丁基、3-羥基丁基、4-羥基丁基等碳數 1 至 4 之羥基烷基；甲氧基、乙氧基、*n*-丙氧基、*i*-丙氧基、*n*-丁氧基、2-甲基丙氧基、1-甲基丙氧基、*t*-丁氧基等碳數 1 至 4 之烷氧基；氰基；氰基甲基、2-氰基乙基、3-氰基丙基、4-氰基丁基等碳數 2 至 5 之氰基烷基等取代基的基。

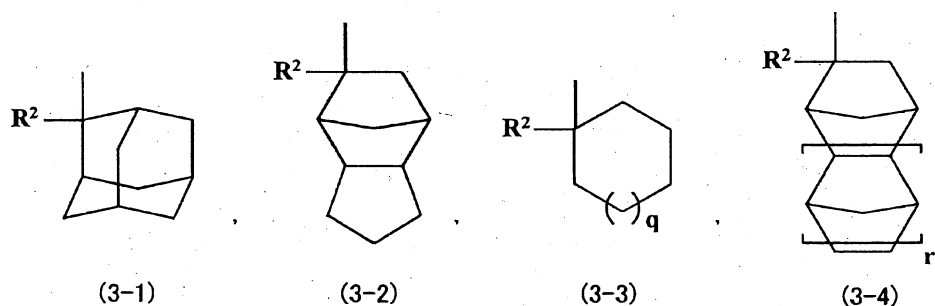
該取代基中，又以羥基、羧基、羥基甲基、氰基、氰基甲基等為佳。

$R^2$  之碳數 1 至 4 的直鏈狀或支鏈狀烷基如，甲基、乙基、*n*-丙基、*i*-丙基、*n*-丁基、2-甲基丙基、1-

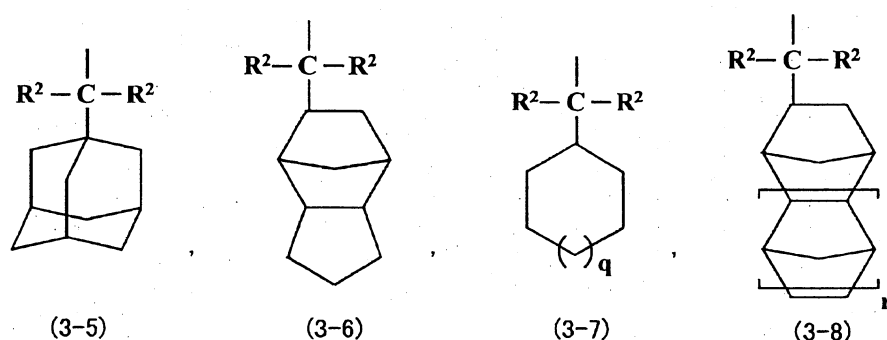
(8)

甲基丙基、t-丁基等。該烷基中，又以甲基、乙基、n-丙基、i-丙基為佳。

因 2 個  $R^2$  相互鍵結而與各自鍵結之碳原子形成碳數 4 至 20 之 2 價脂環式烴基或其衍生物的基較佳如，下列式 (3-1) 至 (3-4) 所示之基。又，各式中  $R^2$  之形態為，鍵結於形成脂環式烴基或其衍生物之同一碳原子上，且該碳鍵結於主鏈或支鏈之氧上。 $q$  及  $r$  為 0 至 2 之整數。



又，各  $R^2$  相互獨立且至少 1 個  $R^2$  形成碳數 4 至 20 之 1 價脂環式烴基時，其骨架較佳為下列式 (3-5) 至 (3-8) 所示之基。 $q$  及  $r$  為 0 至 2 之整數。



又，形成該  $R^2$  之 1 價官能基支鏈如下列所示之基，又，所列舉之例係鍵結於酯鍵之氧上的  $-C(R^2)_3$ 。

1-甲基-1-環戊基、1-乙基-1-環戊基、1-n-丙基-1-環戊基、1-i-丙基-1-環戊基、1-甲基-1-

(9)

- 環己基、1-乙基-1-環己基、1-n-丙基-1-環己基、1-i-丙基-1-環己基、2-甲基金剛烷-2-基、2-甲基-3-羥基金剛烷-2-基、2-乙基金剛烷-2-基、2-乙基-3-羥基金剛烷-2-基、2-n-丙基金剛烷-2-基、2-n-丙基-3-羥基金剛烷-2-基、2-異丙基金剛烷-2-基、2-異丙基-3-羥基金剛烷-2-基、2-甲基二環〔2.2.1〕庚-2-基、2-乙基二環〔2.2.1〕庚-2-基、8-甲基三環〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕癸-8-基、8-乙基三環〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕癸-8-基、4-甲基-四環〔6.2.1.1<sup>3,6.0<sup>2,7</sup></sup>〕十二-4-基、4-乙基-四環〔6.2.1.1<sup>3,6.0<sup>2,7</sup></sup>〕十二-4-基、1-(二環〔2.2.1〕庚-2-基)-1-甲基乙基、1-(三環〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕癸-8-基)-1-甲基乙基、1-(四環〔6.2.1.1<sup>3,6.0<sup>2,7</sup></sup>〕癸-4-基)-1-甲基乙基、1-(金剛烷-1-基)-1-甲基乙基、1-(3-羥基金剛烷-1-基)-1-甲基乙基、1, 1-二環己基乙基、1, 1-二(二環〔2.2.1〕庚-2-基)乙基、1, 1-二(三環〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕癸-8-基)乙基、1, 1-二(四環〔6.2.1.1<sup>3,6.0<sup>2,7</sup></sup>〕十二-4-基)乙基、1, 1-二(金剛烷-1-基)乙基等。

上述官能基支鏈 - C(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub> 特佳爲，1-甲基環戊基、1-乙基-1-環戊基、1-甲基-1-環己基、1-乙基-1-環己基。

賦予形成聚合物主鏈用式(3)所示重覆單位之單體的較佳如下所示之例。

(10)

丙烯酸 1-甲基-1-環戊基酯、丙烯酸 1-乙基-1-環戊基酯、丙烯酸 1-n-丙基-1-環戊基酯、丙烯酸 1-i-丙基-1-環戊基酯、丙烯酸 1-甲基-1-環己基酯、丙烯酸 1-乙基-1-環己基酯、丙烯酸 1-n-丙基-1-環己基酯、丙烯酸 1-i-丙基-1-環己基酯、丙烯酸 2-甲基金剛烷-1-基酯、丙烯酸 2-甲基 3-羥基金剛烷-2-基酯、丙烯酸 2-乙基金剛烷-2-基酯、丙烯酸 2-乙基 3-羥基金剛烷-2-基酯、丙烯酸 2-n-丙基-金剛烷-2-基酯、丙烯酸 2-n-丙基 3-羥基金剛烷-2-基酯、丙烯酸 2-異丙基金剛烷-2-基酯、丙烯酸 2-異丙基 3-羥基金剛烷-2-基酯、丙烯酸 2-甲基金剛烷-2-基酯、丙烯酸 2-甲基二環〔2.2.1〕庚-2-基酯、丙烯酸 2-乙基二環〔2.2.1〕庚-2-基酯、丙烯酸 8-甲基三環〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕癸-8-基酯、丙烯酸 8-乙基三環〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕癸-8-基酯、丙烯酸 4-甲基四環〔6.2.1.1<sup>3,6.0<sup>2,7</sup></sup>〕十二-4-基酯、丙烯酸 4-乙基四環〔6.2.1.1<sup>3,6.0<sup>2,7</sup></sup>〕十二-4-基酯、丙烯酸 1-(二環〔2.2.1〕庚-2-基)-1-甲基酯、丙烯酸 1-(三環〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕癸-8-基)-1-甲基酯、丙烯酸 1-(四環〔6.2.1.1<sup>3,6.0<sup>2,7</sup></sup>〕十二-4-基)-1-甲基乙基酯、丙烯酸 1-(金剛烷-1-基)-1-甲基乙基酯、丙烯酸 1-(3-羥基金剛烷-1-基)-1-甲基丙基酯、丙烯酸 1, 1-二環己基乙基酯、丙烯酸 1, 1-二(二環〔2.2.1〕庚-2-基)乙基酯、丙烯酸 1, 1-二(三環〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕

(11)

〕癸－8－基〕乙基酯、丙烯酸 1，1－二（四環〔6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>〕十二－4－基〕乙酯基、丙烯酸 1，1－二（金剛烷－1－基）乙基酯。

上述賦予形成聚合物主鏈用式（3）所示重覆單位之單體中，特佳之單體為，丙烯酸 1－甲基－1－環戊基酯、丙烯酸 1－乙基－1－環戊基酯、丙烯酸 1－n－丙基－1－環戊基酯、丙烯酸 1－甲基－1－環己基酯、丙烯酸 1－乙基－1－環己基酯。又，可單獨或混合使用。

本發明之丙烯系共聚物除了上述重覆單位（1）、重覆單位（2）及重覆單位（3）以外，可含有其他重覆單位。賦予其他重覆單位之單體如，（甲基）丙烯醯胺、N，N－二甲基（甲基）丙烯醯胺、巴豆醯胺、馬來醯胺、富馬醯胺、中康醯胺、檸康醯胺、衣康醯胺等不飽和醯胺化合物；乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、2，5－二甲基－2，5－己二醇二（甲基）丙烯酸酯、1，2－金剛二醇二（甲基）丙烯酸酯、1，3－金剛二醇二（甲基）丙烯酸酯、1，4－金剛二醇二（甲基）丙烯酸酯、三環癸烯基二羥甲基二（甲基）丙烯酸酯等多官能性單體。

本發明之丙烯系共聚物較佳係由上述重覆單位（1）、重覆單位（2）及重覆單位（3）所構成，其添加率對全部重覆單位，重覆單位（1）為 20 至 70 莫耳%，較佳為 30 至 60 莫耳%；重覆單位（2）為 5 至 40 莫耳%，較佳為 5 至 25 莫耳%；重覆單位（3）為 20 至 50 莫耳%，較

(12)

佳為 30 至 45 莫耳 %。

重覆單位 (1) 之含有率低於 20 莫耳 % 時，會傾向使光阻劑之顯像性變差，又，重覆單位 (1) 之含有率超過 70 莫耳 % 時，會傾向使解像性變差及降低光阻劑對溶劑之溶解性。

重覆單位 (2) 之含有率低於 5 莫耳 % 時，會傾向降低光阻劑之解像性，又，重覆單位 (2) 之含有率超過 40 莫耳 % 時，會傾向使光阻劑之顯像性變差。

重覆單位 (3) 之含有率低於 20 莫耳 % 時，會傾向降低解像性，又，重覆單位 (3) 之含有率超過 50 莫耳 % 時，會傾向使顯像性變差。

本發明之丙烯系共聚物例如可由，使用氫過氧化物類、二烷基過氧化物類、二醯基過氧化物類、偶氮化合物等自由基聚合引發劑，及必要時存在鏈轉移劑下，於適當溶劑中使對應各重覆單位之單體混合物聚合而得。

上述聚合所使用之溶劑如，環己烷、環庚烷、環辛烷、萘烷、降莖烷等環鏈烷類；乙酸乙酯、乙酸 n-丁酯、乙酸 i-丁酯、丙酸甲酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯等飽和羧酸酯類； $\gamma$ -丁內酯等烷基內酯類；2-丁酮、2-庚酮、甲基異丁基酮等烷基酮類；環己酮等環烷基酮類；2-丙醇、丙二醇單甲基醚等醇類等。

該溶劑可單獨使用或 2 種以上混合使用。

上述聚合之反應溫度一般為 40 至 120℃，較佳為 50 至 100℃，反應時間一般為 1 至 48 小時，較佳為 1 至 24

(13)

小時。

本發明之丙烯系共聚物所含鹵素、金屬等不結物極少，又以殘留單體及低聚物成分為既定值以下，例如 HPLO 下 0.1 重量 % 等，除了可改善光阻劑之敏感度、解像度、步驟安定性、圖案形狀等以外，且可得無液中異物及敏感度等經時變化之光阻劑而為佳。

丙烯系共聚物之精製法如下列所示方法。去除金屬等不純物之方法如，使用 zeta 電位濾器吸附樹脂溶液中之金屬的方法，或以草酸、磺酸等酸性水溶液洗淨樹脂溶液而使金屬以螯合狀態去除之方法等。又，使殘留單體及低聚物成分為規定值以下之方法如，利用水洗及組合適當溶劑以去除殘留單體及低聚物成分的液萃取法；以超濾方式僅萃取去除特定分子量以下之物等之溶液狀態的精製方法；將丙烯系共聚物溶液滴入弱溶劑中，使弱溶劑中聚合物凝固而去除殘留單體等再沈澱法；過濾聚合物淤漿後以弱溶劑洗淨等之固體狀態的精製方法。又，可組合使用前述方法。其中再沈澱法所使用之弱溶劑如，適當選用不能左右精製丙烯系共聚物之物性等的弱溶劑。

丙烯系共聚物之凝膠滲透色譜法（GPC）所得的聚苯乙烯換算重量平均分子量（以下稱為「 $M_w$ 」）一般為 1,000 至 300,000，較佳為 2,000 至 200,000，更佳為 3,000 至 100,000。此時，丙烯系共聚物之  $M_w$  低於 1,000 時，會傾向降低光阻劑之耐熱性，又，超過 300,000 時，會傾向降低光阻劑之顯像性。

(14)

又，丙烯系共聚物之  $M_w$  與凝膠滲透色譜法（GPC）所得的聚苯乙烯換算數平均分子量（以下稱為「 $M_w$ 」）之比（ $M_w/M_n$ ）一般為 1 至 5，較佳為 1 至 3。

本發明測定  $M_w$  及  $M_n$  之方法為，利用東索（股）製 GPC 柱（G 2000 HXL 2 根，G 3000 HXL 1 根，G 4000 HXL 1 根），以流量 1.0 ml/分、溶出溶劑四氫呋喃、柱溫度 40℃ 之分析條件及以單分散聚苯乙烯為標準之凝膠滲透色譜法（GPC）。

本發明之丙烯系共聚物可單獨或 2 種以上混合使用。

又，該丙烯系共聚物為鹼不溶性或鹼難溶性，但受酸作用可成為鹼可溶性。因此適用為，輻射敏感性樹脂組成物所使用之含酸解離性基樹脂。

以上述丙烯系共聚物作為含酸解離性基樹脂時，可組合使用輻射線照射下可產生酸之成分用酸發生劑，而得輻射敏感性樹脂組成物。

酸發生劑如，銻鹽及碘銻鹽等銻鹽；有機鹵化物、二碲類及二偶氮甲烷碲類等碲化合物。

酸發生劑較佳如，三苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、三苯基銻九氟-n-丁烷磺酸酯、二苯基銻全氟-n-辛烷磺酸鹽、三苯基銻 2-二環〔2.2.1〕庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、三苯基銻 2-(3-四環〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>〕十二醯基)-1,1-二氟乙烷磺酸鹽、三苯基銻 N,N'-雙(九氟-n-丁烷磺醯)亞胺酸鹽、三苯基銻茨磺酸鹽等三苯基銻鹽化合物；

(15)

4-環己基苯基二苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、4-環己基苯基二苯基銻九氟-n-丁烷磺酸鹽、4-環己基苯基二苯基銻全氟-n-辛烷磺酸鹽、4-環己基苯基二苯基銻 2-二環〔2.2.1〕庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、4-環己基苯基二苯基銻 2-(3-四環〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>〕十二醯基)-1,1-二氟乙烷磺酸鹽、4-環己基苯基二苯基銻 N,N'-雙(九氟-n-丁烷磺醯)亞胺酸鹽、4-環己基苯基二苯基銻苕磺酸鹽等 4-環己基苯基二苯基銻鹽化合物；

4-t-丁基苯基二苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、4-t-丁基苯基二苯基銻九氟-n-丁烷磺酸鹽、4-t-丁基苯基二苯基銻全氟-n-辛烷磺酸鹽、4-t-丁基苯基二苯基銻 2-二環〔2.2.1〕庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、4-t-丁基苯基二苯基銻 2-(3-四環〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>〕十二醯基)-1,1-二氟乙烷磺酸鹽、4-t-丁基苯基二苯基銻 N,N'-雙(九氟-n-丁烷磺醯)亞胺酸鹽、4-t-丁基苯基二苯基銻苕磺酸鹽等 4-t-丁基苯基二苯基銻鹽化合物；

三(4-t-丁基苯基)銻三氟甲烷磺酸鹽、三(4-t-丁基苯基)銻九氟-n-丁烷磺酸鹽、三(4-t-丁基苯基)銻全氟-n-辛烷磺酸鹽、三(4-t-丁基苯基)銻 2-二環〔2.2.1〕庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、三(4-t-丁基苯基)銻 2-(3-四環〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>〕十二醯基)-1,1-二氟乙烷磺酸鹽、

(16)

三 ( 4 - t - 丁基苯基 ) 銻 N , N' - 雙 ( 九氟 - n - 丁烷磺醯 ) 亞胺酸鹽、三 ( 4 - t - 丁基苯基 ) 銻苄磺酸鹽等三 ( 4 - t - 丁基苯基 ) 銻鹽化合物；

二苯基碘銻三氟甲烷磺酸鹽、二苯基碘銻九氟 - n - 丁烷磺酸鹽、二苯基碘銻全氟 - n - 辛烷磺酸鹽、二苯基碘銻 2 - 二環 [ 2.2.1 ] 庚 - 2 - 基 - 1 , 1 , 2 , 2 - 四氟乙烷磺酸鹽、二苯基碘銻 2 - ( 3 - 四環 [ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ] 十二醯基 ) - 1 , 1 - 二氟乙烷磺酸鹽、二苯基碘銻 N , N' - 雙 ( 九氟 - n - 丁烷磺醯 ) 亞胺酸鹽、二苯基碘銻苄磺酸鹽等二苯基碘銻鹽化合物；

雙 ( 4 - t - 丁基苯基 ) 碘銻三氟甲烷磺酸鹽、雙 ( 4 - t - 丁基苯基 ) 碘銻九氟 - n - 丁烷磺酸鹽、雙 ( 4 - t - 丁基苯基 ) 碘銻全氟 - n - 辛烷磺酸鹽、雙 ( 4 - t - 丁基苯基 ) 碘銻 2 - 二環 [ 2.2.1 ] 庚 - 2 - 基 - 1 , 1 , 2 , 2 - 四氟乙烷磺酸鹽、雙 ( 4 - t - 丁基苯基 ) 碘銻 2 - ( 3 - 四環 [ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ] 十二醯基 ) - 1 , 1 - 二氟乙烷磺酸鹽、雙 ( 4 - t - 丁基苯基 ) 碘銻 N , N' - 雙 ( 九氟 - n - 丁烷磺醯 ) 亞酸鹽、雙 ( 4 - t - 丁基苯基 ) 碘銻苄磺酸鹽等雙 ( 4 - t - 丁基苯基 ) 碘銻鹽化合物；

1 - ( 4 - n - 丁氧基萘 - 1 - 基 ) 四氫噻吩三氟甲烷磺酸鹽、1 - ( 4 - n - 丁氧基萘 - 1 - 基 ) 四氫噻吩九氟 - n - 丁烷磺酸鹽、1 - ( 4 - n - 丁氧基萘 - 1 - 基 ) 四氫噻吩全氟 - n - 辛烷磺酸鹽、1 - ( 4 - n - 丁氧基萘 - 1 - 基 ) 四氫噻吩 2 - 二環 [ 2.2.1 ] 庚 - 2 - 基 - 1 , 1 , 2 , 2 - 四

(17)

氟乙烷磺酸鹽、1-（4-n-丁氧基萘-1-基）四氫噻吩  
2-（3-四環〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>〕十二醯基）-1，1-二  
氟乙烷磺酸鹽、1-（4-n-丁基萘-1-基）四氫噻吩  
N，N'-雙（九氟-n-丁烷磺醯）亞胺酸鹽、1-（4-  
n-丁氧基萘-1-基）四氫噻吩磺酸鹽等 1-（4-n-  
丁氧基萘-1-基）四氫噻吩鹽化合物；

1-（3，5-二甲基-4-羥基苯基）四氫噻吩三氟甲  
烷磺酸鹽、1-（3，5-二甲基-4-羥基苯基）四氫噻吩  
九氟-n-丁烷磺酸鹽、1-（3，5-二甲基-4-羥基苯  
基）四氫噻吩全氟-n-辛烷磺酸鹽、1-（3，5-二甲基  
-4-羥基苯基）四氫噻吩 2-二環〔2.2.1〕庚-2-基-  
1，1，2，2-四氟乙烷磺酸鹽、1-（3，5-二甲基-4-  
羥基苯基）四氫噻吩 2-（3-四環〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>〕十  
二醯基）-1，1-二氟乙烷磺酸鹽、1-（3，5-二甲基  
-4-羥基苯基）四氫噻吩 N，N'-雙（九氟-n-辛烷  
磺醯）亞胺酸鹽、1-（3，5-二甲基-4-羥基苯基）四  
氫噻吩磺酸鹽等 1-（3，5-二甲基-4-羥基苯基）  
四氫噻吩鹽化合物；

N-（三氟甲烷磺醯氧基）琥珀亞胺、N-（九氟-n  
-辛烷磺醯氧基）琥珀亞胺、N-（全氟-n-辛烷磺醯  
氧基）琥珀亞胺、N-（2-二環〔2.2.1〕庚-2-基-1  
，1，2，2-四氟乙烷磺醯氧基）琥珀亞胺、N-（2-（  
3-四環〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>〕十二醯基-1，1-二氟乙烷磺  
醯氧基）琥珀亞胺等琥珀亞胺類化合物；

(18)

N-（三氟甲烷磺醯氧基）二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-二羧基亞胺、N-（九氟-n-庚烷磺醯氧基）二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-二羧基亞胺、N-（全氟-n-辛烷磺醯氧基）二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-二羧基亞胺、N-（2-二環〔2.2.1〕庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺醯氧基）二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-二羧基亞胺、N-（2-（3-四環〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>〕十二醯基-1,1-二氟乙烷磺醯氧基）二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-二羧基亞基、N-（茨磺醯氧基）二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-二羧基亞胺等二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-二羧基亞胺類化合物等。

其中較佳為，三苯基銻鹽化合物、4-環己基苯基二苯基銻鹽化合物、4-t-丁基苯基二苯基銻鹽化合物及（4-t-丁基苯基）銻鹽化合物。

本發明之酸發生劑可單獨使用或2種以上混合使用。

就確保光阻劑之敏感度及顯像性觀點，酸發生劑使用量對丙烯系共聚物100重量份一般為0.1至20重量份，較佳為0.1至7重量份。此時，酸發生劑使用量低於0.1重量份時，會傾向降低敏感度及顯像性。又，超過20重量份時，會傾向降低對放射線之透明性，而難得到矩形光阻圖案。

必要時，本發明之輻射敏感性樹脂組成物可添加酸擴散抑制劑、具有酸解離性基之脂環族添加劑、不具有酸觸離性基之脂環族添加劑、表面活性劑；敏化劑等各種添加

劑。

上述酸擴散抑制劑為，可抑制光阻被膜中因照射而由酸發生劑產生之酸的擴散現象，且具有抑制非照射領域之不良化學反應作用的成分。

添加該酸擴散抑制劑時，可提升所得輻射敏感性樹脂組成物之貯藏安定性，又，可更進一步提升光阻劑之解像度，且可抑制照射至顯像處理之間（PED）變動所造成的光阻劑圖案線幅變化，而得步驟安定性極佳之組成物。

該酸擴散抑制劑較佳為，形成光阻圖案之過程中，照射及加熱處理時不會變成鹼性之含氮有機化合物。

該含氮有機化合物如，「3級胺化合物」、「含醯胺基化合物」、「4級銨氫氧化合物」、「含氮雜環化合物」等。

「3級胺化合物」如，三乙基胺、三-n-丙基胺、三-n-丁基胺、三-n-戊基胺、三-n-己基胺、三-n-庚基胺、三-n-辛基胺、三-n-壬基胺、三-n-癸基胺、環己基二甲基胺、二環己基甲基胺、三環己基胺等三（環）烷基胺類；苯胺、N-甲基苯胺、N，N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、2，6-二甲基苯胺、2，6-二異丙基苯胺、二苯基胺、三苯基胺、萘基胺等芳香族胺類；乙醇胺、二乙醇苯胺等烷醇胺類；N，N，N'，N'-四甲基伸乙基二胺、N，N，N'，N'-四（2-羥基丙基）伸乙基二胺、1，3-雙〔1-（4-胺基苯基）-1-甲基乙基〕苯四伸甲

(20)

基二胺、2, 2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2-(3-胺基苯基)-2-(4-胺基苯基)丙烷、2-(4-胺基苯基)-2-(3-羥基苯基)丙烷、2-(4-胺基苯基)-2-(4-羥基苯基)丙烷、1, 4-雙[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯、1, 3-雙[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯、雙(2-二甲基胺基乙基)醚、雙(2-二乙基胺基乙基)醚等。

「含醯胺基化合物」如，N-t-丁氧基羰基二-n-辛基胺、N-t-丁氧基羰基二-n-壬基胺、N-t-丁氧基羰基二-n-癸基胺、N-t-丁氧基羰基二環己基胺、N-t-丁氧基羰基-1-金剛烷基胺、N-t-丁氧基羰基-N-甲基-1-金剛烷基胺、N, N-t-丁氧基羰基-1-金剛烷基胺、N, N-二-t-丁氧基羰基-N-甲基-1-金剛烷基胺、N-t-丁氧基羰基-4, 4'-二胺基二苯基甲烷、N, N'-二-t-丁氧基羰基六伸甲基二胺、N, N', N'-四-t-丁氧基羰基六伸甲基二胺、N, N'-二-t-丁氧基羰基-1, 7-二胺基庚烷、N, N'-二-t-丁氧基羰基-1, 8-二胺基辛烷、N, N'-二-t-丁氧基羰基-1, 9-二胺基壬烷、N, N'-二-t-丁氧基羰基-1, 10-二胺基癸烷、N, N'-二-t-丁氧基羰基-1, 12-二胺基十二烷、N, N'-二-t-丁氧基羰基-4, 4'-二胺基二苯基甲烷、N-t-丁氧基羰基苯并咪唑、N-t-丁氧基羰基-2-甲基苯并咪唑、N-t-丁氧基羰基-2-苯基苯并咪唑等含 N-t-丁氧基

(21)

羰基之胺基化合物、或甲醯胺、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、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等。

「4 級銨氫氧化合物」如，四甲基銨氫氧化物、四乙基銨氫氧化物、四-n-丙基銨氫氧化物、四-n-丁基銨氫氧化物等。

「含氮雜環化合物」如，咪唑、4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、苯并咪唑、2-苯基苯并咪唑等咪唑類；吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-苯基吡啶、4-苯基吡啶、2-甲基-4-苯基吡啶、煙鹼、煙酸、煙酸醯胺、喹啉、4-羥基喹啉、8-氧基喹啉、吡啶等吡啶類；1-(2-羥基乙基)哌嗪等哌嗪類、及吡嗪、吡唑、噻嗪、噻啉、噻吩、吡咯烷、哌啶、3-哌啶基-1，2-丙二醇、嗎啉、4-甲基嗎啉、1，4-二甲基哌嗪、1，4-二氮雜二環〔2.2.2〕辛烷等。

上述含氮雜環化合物中較佳為 3 級胺化合物、含醯胺基化合物、含氮雜環化合物，又，含醯胺基化合物中較佳為含 N-t-丁氧基羰基之胺基化合物，含氮雜環化合物中較佳為咪唑類。

上述酸擴散抑制劑可單獨使用或 2 種以上混合使用。酸擴散抑制劑添加量對丙烯系共聚物 100 重量份一般為 15 重量份以下，較佳為 10 重量份以下，更佳為 0.001 至

(22)

5 重量份。此時，酸擴散抑制劑添加量超過 15 重量份時，會傾向降低光阻劑之敏感度及輻射線部之顯像性。又，酸擴散抑制劑添加量低於 0.001 重量份時，恐因步驟條件而降低光阻劑之圖案形狀及尺寸忠實度。

另外，具有酸解離性基之脂環族添加劑及不具酸解離性基之脂環族添加劑為，具有更進一步改善耐乾蝕性、圖案形狀、對基板之接著性等作用的成分。

該脂環族添加劑如，1-金剛烷羧酸 t-丁酯、1-金剛烷羧酸 t-丁氧基羰基甲酯、1-金剛烷羧酸  $\alpha$  丁內酯、1,3-金剛烷二羧酸-t-丁酯、1-金剛烷乙酸 t-丁酯、1-金剛烷乙酸 t-丁氧基羰基甲酯、1,3-金剛烷二乙酸二-t-丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(金剛烷基羰基氧基)己烷等金剛烷衍生物類；脫氧膽酸 t-丁酯、脫氧膽酸 t-丁氧基羰基甲酯、脫氧膽酸 2-乙氧基乙酯、脫氧膽酸 2-環己基氧基乙酯、脫氧膽酸 3-羰基環己酯、脫氧膽酸四氫吡喃酯、脫氧膽酸甲羥戊內酯等脫氧膽酸酯類；石膽酸 t-丁酯、石膽酸 t-丁氧基羰基甲酯、石膽酸 2-乙氧基乙酯、石膽酸 2-環己基氧基乙酯、石膽酸 3-羰基環己酯、石膽酸四氫呋喃酯、石膽酸甲羥戊內酯等膽酸酯類；己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、己二酸二丙酯、己二酸二 n-丁酯、己二酸二 t-丁酯等烷基羧酸酯類等。

該脂環族添加劑可單獨使用或 2 種以上混合使用。脂環族添加劑對丙烯系共聚物 100 重量份一般為 50 重量份

(23)

以下，較佳為 30 重量份以下。此時，酸擴散抑制劑添加量超過 50 重量份時，會傾向降低光阻劑之耐熱性。

上述表面活性劑為，具有改良塗布性、條紋及顯像性等作用之成分。

該表面活性劑如，聚環氧乙烷月桂醚、聚環氧乙烷硬脂醚、聚環氧乙烷油醚、聚環氧乙烷 n-辛基苯基醚、聚環氧乙烷 n-壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯等非離子系表面活性劑，及下列商品名 KP 341（信越化學工業（股）製）、波麗佛 No.75、同 No.95（共榮社化學（股）製）、艾佛特 EF 301、同 EF 303、同 EF 352（特凱姆（股）製）、美卡發 F 171、同 F 173（大日本油墨化學工業（股）製）、佛洛拉 FC 430、同 FC 431（住友 3M（股）製）、阿撒西 AG 710、撒佛洛 S-382、同 SC-101、同 SC-102、同 SC-103、同 SC-104、同 SC-105、同 SC-106（旭硝子（股）製）等。

該表面活性劑可單獨使用或 2 種以上混合使用。表面活性劑添加量對丙烯系共聚物 100 重量份一般為 2 重量份以下。

上述敏化劑具有吸收輻射線能量後可將能量傳達給酸發生劑而增加酸生成量之作用，因此具有提升輻射敏感性樹脂組成物之外表敏感度的效果。

該敏化劑如，唑啉類、二苯甲酮類、玫瑰紅類、蒽類、苯酚類等。

(24)

該敏化劑可單獨使用或 2 種以上混用。敏化劑添加量對丙烯系共聚物 100 重量份較佳為 50 重量份以下。

又，上述以外之添加劑如防光暈劑、接著助劑、保存安定化劑、消泡劑等。

本發明之輻射敏感性樹脂組成物一般使用形態為，將丙烯系共聚物及酸發生劑溶解於溶劑中，使全體固體成分濃度為 3 至 50 重量%，較佳為 5 至 25 重量% 後，例如利用孔徑 200 nm 濾器過濾而得之組成物溶液。

調製上述組成物溶液用之溶劑如，2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮等直鏈狀或支鏈狀酮類；環戊酮、環己酮等環狀酮類；丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯等丙二醇單烷基醚乙酸酯類；2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯等 2-羥基丙酸烷酯類；3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等 3-烷氧基丙酸烷酯類、及乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、乙酸 n-丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁內酯等。

該溶劑可單獨使用或 2 種以上混合使用，較佳為含有丙二醇單甲基醚乙酸酯、2-庚酮、環己酮、 $\gamma$ -丁內酯、2-羥基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸酯中所選出至少 1 種。

本發明之輻射敏感性樹脂組成物特別適用為化學加強型光阻劑，特別是形成接觸孔用之光阻劑。

化學加強型光阻劑係利用照射輻射線而由酸發生劑產生酸作用，使樹脂中酸解離性基解離後產生羧基，以提高光阻劑照射部對鹼顯像液之溶解性，再利用鹼顯像液溶解去除該照射部，而得正型光阻圖案。

由本發明之輻射敏感性樹脂組成物形成光阻圖案的方法為，利用回轉塗布、流延塗布、滾筒塗布等適當塗布方法，例如塗布於被覆矽板、鋁板等基板上，形成光阻被膜後視情況進行預熱處理（以下稱為「PB」），再對形成一定光阻圖案之該光阻被膜進行照射。此時所使用之輻射線可適當選用紫外線、KrF準分子雷射（波長 248 nm）、ArF準分子雷射（波長 193 nm）、F<sub>2</sub>準分子雷射（波長 157 nm）、EUV（極紫外線、波長 13 nm 等）等遠紫外線、電子線等荷電粒子線、同步加速器輻射線等 X 線等，其中又以遠紫外線及電子線為佳。又，照射量等照射條件可依輻射敏感性樹脂組成物之添加成分、各添加劑之種類等作適當選擇。

本發明為了安定形成高精確度之微細圖案，照射後又以進行加熱處理（以下稱為「PEB」）為佳。該 PEB 可使樹脂中酸解離性有機基圓滑進行解離反應。PEB 之加熱條件可因輻射敏感性樹脂組成物之添加成分而異，一般為 30 至 200℃，較佳為 50 至 170℃。

本發明之輻射敏感性樹脂組成物於 PEB、顯像後進行

(26)

後焙燒時，可更精確縮小接觸孔圖案尺寸。

本發明爲了引出輻射敏感性樹脂組成物之最大潛在能力，可如特公平 6-12452 號公報所揭示，於所使用之基板上形成有機系或無機系防反射膜，又，爲了防止環境中所含鹼性不純物等之不良影響，可如特開平 5-188598 號公報等所揭示，於光阻被膜上設置保護膜，或併用該技術。

其次利用鹼顯像液使照射後之光阻被膜顯像，以形成一定光阻圖案。

該鹼顯像液較佳如，溶解四甲基銨氫氧化物之鹼性水溶液。

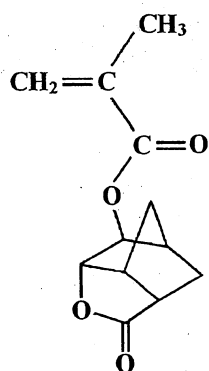
該鹼性水溶液之濃度一般爲 10 重量 % 以下。此時，鹼性水溶液之濃度超過 10 重量 % 時，恐使非照射部溶解於顯像液而不宜。

又，該鹼性水溶液可添加適量表面活性劑等。以鹼顯像液顯像後，一般係以水洗淨再乾燥。

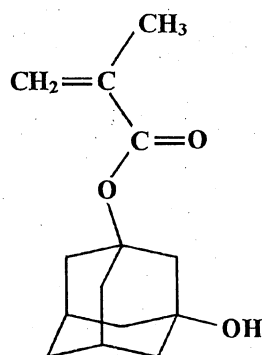
## 【實施方式】

### 實施例 1

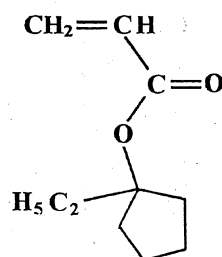
(27)



(4-1)



(4-2)

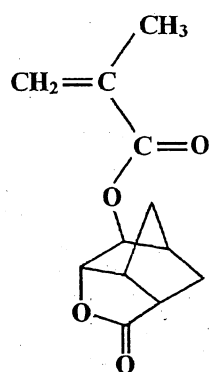


(4-3)

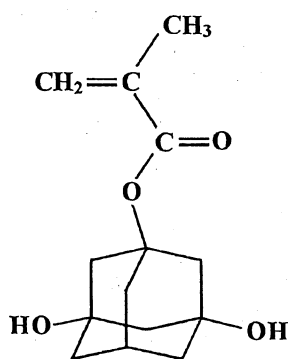
將化合物 (4-1) 55.00 g (50 莫耳%)、化合物 (4-2) 11.70 g (10 莫耳%)、化合物 (4-3) 33.31 g (40 莫耳%) 溶解於 2-丁酮 200 g 中，再投入二甲基偶氮雙異丁酸酯 4.56 g 中，得單體溶液。對投入 2-丁酮 100 g 之 1000 ml 三口燒瓶進行 30 分鐘氮清洗後，攪拌反應釜下加熱至 80℃，再利用滴液漏斗以 4 小時滴入所得單體溶液，又，以開始滴液為聚合開始時間，進行 6 小時聚合反應。結束聚合後，將聚合溶液水冷至 30℃ 以下，再投入 2-丙醇 / m-庚烷 = 1 / 2 之混合溶劑 2000 g 中，濾出所析出之白色粉末。再度以 2-丙醇 / n-庚烷 = 1 / 2 之混合溶劑 400 g 洗淨淤漿上所濾出之白色粉末，過濾後以 50℃ 乾燥 17 小時，得白色粉末狀聚合物 (72 g，收穫率 72%)。結果該聚合物係 Mw 為 8500，且以  $^{13}\text{C}$  NMR 測定化合物 (4-1)、化合物 (4-2)、化合物 (4-3) 所示重覆單位之含有率為 53.7 : 11.1 : 35.2 (莫耳%) 的共聚物。以該共聚物為丙烯系共聚物 (A-1)。

## 實施例 2

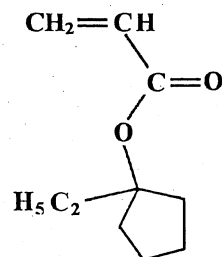
(28)



(5-1)



(5-2)

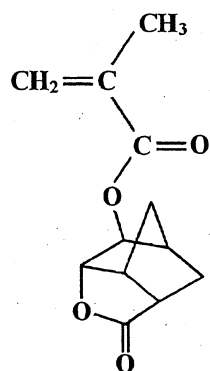


(5-3)

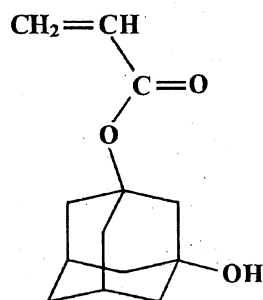
將化合物 (5-1) 54.57 g (50 莫耳%)、化合物 (5-2) 12.39 g (10 莫耳%)、化合物 (5-3) 33.04 g (40 莫耳%) 溶解於 2-丁酮 200 g 中，再投入二甲基偶氮雙異丁酸酯 4.52 g，得單體溶液。對投入 2-丁酮 100 g 之 1000 ml 三口燒瓶進行 30 分鐘氮清洗後，攪拌反應釜下加熱至 80℃，再利用滴液漏斗以 4 小時滴入所得單體溶液，又，以開始滴液為聚合開始時間，聚合反應 6 小時。結束聚合後，以水冷方式將聚合溶液冷卻至 30℃ 以下，再投入 2-丙酮 / n-庚烷 = 1 / 2 之混合溶劑 2000 g 中，濾出所析出之白色粉末。再度以 2-丙醇 / n-庚烷 = 1 / 2 之混合溶劑 400 g 洗淨淤漿上濾出之白色粉末後，過濾再以 50℃ 乾燥 17 小時，得白色粉末狀聚合物 (69 g，收穫率 69%)。結果該聚合物係 Mw 為 8900，且以  $^{13}\text{C}$  NMR 測定化合物 (5-1)、化合物 (5-2)、化合物 (5-3) 所示重覆單位之含有率為 53.3 : 10.8 : 35.9 (莫耳%) 的共聚物。以該共聚物為丙烯系共聚物 (A-2)。

實施例 3

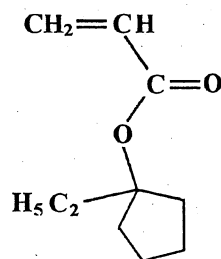
(29)



(6-1)



(6-2)

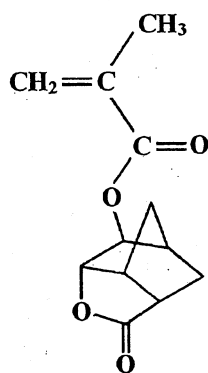


(6-3)

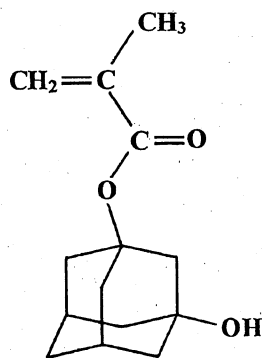
將化合物 (6-1) 55.38 g (50 莫耳%)、化合物 (6-2) 11.08 g (10 莫耳%)、化合物 (6-3) 33.54 g (40 莫耳%) 溶解於 2-丁酮 200 g 中，再投入二甲基偶氮雙異丁酸酯 4.59 g，得單體溶液。對投入 2-丁酮 100 g 之 1000 ml 三口燒瓶進行 30 分鐘氮清洗後，攪拌反應釜下加熱至 80℃，再利用滴液漏斗以 4 小時滴入所得單體溶液，又，以開始滴液為聚合開始時間，進行 6 小時聚合反應。結束聚合後，以水冷方式將聚合溶液冷卻至 30℃ 以下，再投入 2-丙酮 / n-庚烷 = 1 / 2 之混合溶劑 2000 g 中，濾出所析出之白色粉末。再度以 2-丙醇 / n-庚烷 = 1 / 2 之混合溶劑 400 g 洗淨淤漿上所濾出之白色粉末，過濾後以 50℃ 乾燥 17 小時，得白色粉末狀聚合物 (65 g，收穫率 65%)。結果該聚合物係  $M_w$  為 8200，且以  $^{13}C$  NMR 測定化合物 (6-1)、化合物 (6-2)、化合物 (6-3) 所示重覆單位之含有率為 53.6 : 11.0 : 35.4 (莫耳%) 的共聚物。以該共聚物為丙烯系共聚物 (A-3)。

比較例 1

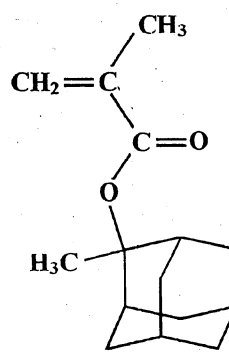
(30)



(7-1)



(7-2)



(7-3)

將化合物 (7-1) 23.97 g (25 莫耳%)、化合物 (7-2) 50.55 g (50 莫耳%)、化合物 (7-3) 25.49 g (25 莫耳%) 溶解於 2-丁酮 200 g 中，再投入二甲基偶氮異丁酸酯 3.97 g，得單體溶液。對投入 2-丁酮 100 g 之 1000 ml 三口燒瓶進行 30 分鐘氮清洗後，攪拌反應釜下加熱至 80℃，再利用滴液漏斗以 3 小時滴入所得單體溶液，又，以開始滴液為聚合開始時間，進行 5 小時聚合反應。結束聚合後，以水冷方式將聚合溶液冷卻至 30℃ 以下，再投入甲醇 2000 g 中，濾出所析出之白色粉末。再度以甲醇 400 g 洗淨淤漿上所濾出之白色粉末，過濾後以 50℃ 乾燥 17 小時，得白色粉末狀聚合物 (74 g，收穫率 74%)。結果該聚合物係 Mw 為 9800，且以  $^{13}\text{C}$  NMR 測定化合物 (7-1)、化合物 (7-2)、化合物 (7-3) 所示重覆單位之含有率為 29.2 : 45.2 : 25.6 (莫耳%) 的共聚物。以該共聚物為甲基丙烯酸系共聚物 (A-4)。

實施例 4 至實施例 10、比較例 2 至比較例 3

依表 1 所示比率添加實施例 1 至實施例 3 及比較例 1

(31)

所得之各聚合物，以下所示酸發生劑及其他成分，得各輻射敏感性樹脂組成物溶液。對所得輻射敏感性樹脂組成物溶液進行各種評估。評估結果如表 2 所示。

#### 酸發生劑 (B)

(B-1) : 三苯基銻・九氟-n-丁烷磺酸鹽

(B-2) : 三苯基銻 2-二環〔2.2.1〕庚-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸鹽

#### 酸擴散抑制劑 (C)

(C-1) : 三乙醇胺

(C-2) : 2-苯基苯并咪唑

(C-3) : 2, 6-二異丙基苯胺

#### 溶劑 (D)

(D-1) : 丙二醇單甲基醚乙酸酯

(D-2) : 環己酮

(D-3) :  $\gamma$ -丁內酯

#### 評估方法

(1) 敏感度 1 :

有關實施例 4 至 6 及比較例 2，即，利用 ArF 光源進行曝光時係使用基板表面形成膜厚 78 nm 之 ARC 29 (Brewer Science) 公司製) 膜的矽板 (ARC 29)，將各組

(32)

成物溶液旋轉塗布於基板上，再依表 2 所示條件以熱板進行 PB，得膜厚 340 nm 之光阻被膜後，利用尼康公司製 ArF 準分子雷射曝光裝置（開口數 0.55）以介有圖罩方式進行曝光。接著依表 2 所示條件進行 PEB，25℃ 下再以 2.38 重量 % 之四甲基銨氫氧化物水溶液進行 60 秒顯像，水洗後乾燥，得正型光阻圖案。又，以此時能以 1 對 1 線幅方式形成線幅 160 nm 之線與空間圖案（ILIS）的曝光量為最佳曝光量，且以該最佳曝光量為「敏感度 1」。

（2）解像度 1：

以上述最佳曝光量解像所得之最小線與空間圖案的尺寸為「解像度 1」。

（3）敏感度 2：

有關實施例 4 至 6 及比較例 2，即，利用 ArF 光源進行曝光時係使用基板表面形成膜厚 78nm 之 ARC 29((Brewer Science)公司製)膜的矽板(ARC 29)，將各組成物溶液旋轉塗布於基板上，再依表 2 所示條件以熱板進行 PB，得膜厚 340nm 之光阻被膜後，利用尼康公司製 ArF 準分子雷射曝光裝置（開口數 0.55）以介有圖罩圖案(使用 6% 網版圖罩)進行曝光。其後依表 2 所示條件進行 PEB，25℃ 下再以 2.38 重量 % 之四甲基銨氫氧化物水溶液進行 60 秒顯像，水洗後乾燥，得正型光阻圖案。又，以此時能使圖罩之直徑 200 nm 接觸孔圖案（IHIS）為直徑

(33)

160 nm 尺寸之曝光量（圖罩偏差：-40 nm）為最佳曝光量；且以該最佳曝光量為「敏感度 2」。

（4）解像度 2：

以上述最佳曝光量解像所得之最小接觸孔圖案的尺寸為「解像度 2」。

（5）敏感度 3：

有關實施例 7 至 10 及比較例 3，即，使用基板表面上形成 77 nm 之 ARC 29A（日產化學公司製）膜的基板，將組成物旋轉塗布於基板上，再依表 2 所示條件進行 PB，得膜厚 200 nm 之光阻被膜後，利用尼康公司製全磁場縮小投影曝光裝置 S 306C（開口數 0.75）以介有圖罩圖案（使用 6% 網版圖罩）進行曝光。其後依表 2 所示條件進行 PEB，25℃ 下再以 2.38 重量 % 之四甲基銨氫氧化物水溶液進行 40 秒顯像，水洗後乾燥，得正型光阻圖案。又，以此時能使介有間距 220 nm 之圖罩圖案，而由圖罩孔徑 120 nm 的孔圖案形成直徑 100 nm 之孔圖案的曝光量為最佳曝光量，且以該最佳曝光量為「敏感度 3」。

（6）敏感度 4 及流動溫度：

有關實施例 7 及 10 及比較例 3，即，使用基板表面形成 77 nm 之 ARC 29A（日產化學公司製）膜的基板，將組成物旋轉塗布於基板上，再依表 2 所示條件以熱板進

(34)

行 PB，得膜厚 200 nm 之光阻被膜後，利用尼康公司製全磁場縮小投影影光裝置 S 306C（開口數 0.75）以介有圖罩圖案（使用 6% 網版圖罩）進行曝光。其後依表 2 所示條件進行 PEB，25℃ 下再以 2.38 重量 % 之四甲基銨氫氧化物水溶液進行 40 秒顯像，水洗後乾燥，得正型光阻圖案。接著以 140 至 180℃ 對所得基板進行 90 秒後焙燒。又，以此時能使介有間距 220 nm 及 840 nm 之圖罩圖案，而由圖罩孔徑 120 nm 之孔圖案，形成直徑 100 nm 之孔圖案的曝光量為最佳曝光量，且以該最佳曝光量為「敏感度 4」。又，以此時後焙燒溫度為最佳後流動溫度，且以該最佳後流動溫度為「流動溫度」。

（7）流動速度 1 及流動速度 2：

有關實施例 7 至 10 及比較例 3，即，對上述流動溫度以前後 10℃ 範圍測定同「敏感度 4」之孔圖案直徑，再以下列式算出流動速度。

$$\text{流動速度 (nm/}^{\circ}\text{C)} = (A - B) / 20^{\circ}\text{C}$$

式中，A 為比「流動溫度」高 10℃ 之溫度下的孔圖案尺寸 (nm)，B 為比「流動溫度」低 10℃ 之溫度下的孔圖案尺寸 (nm)。

以對間距 220 nm 之流動速度為「流動速度 1」，及以對間距 840 nm 之流動速度為「流動速度 2」。

（8）輻射線透光率：

(35)

有關實施例 4 至 6 及比較例 2，即，將組成物溶液旋轉塗布於石英玻璃上，再依表 2 所示溫度條件以熱板進行 PB，得膜厚 340 nm 之光阻被膜後，由波長 193 nm 之吸光度算出輻射線透光率，以作為遠紫外線領域之透明性尺度。

(9) PBE 溫度依賴性 1：

有關實施例 4 至 6 及比較例 2，即，使表 2 之溫度條件下敏感度 1 之 160 nm 線與空間解像時，以表 2 之 PEB 溫度變化為 +2℃ 及 -2℃ 時的線幅變動平均值為 D1。又，將該 D1 為 10 nm/℃ 以上時視為不良，低於此值時視為良好。

(10) PEB 溫度依賴性 2：

有關實施例 7 至 10 及比較例 3，即，依表 2 之溫度條件形成敏感度 3 之直徑 120 nm 孔圖案時，以表 2 之 PEB 溫度變化為 +2℃ 及 -2℃ 時的線幅變動平均值為 D2。又，將該 D2 為 10 nm/℃ 以上時視為不良，低於此值時視為良好。

表 1

|             | 實 施 例 |     |     |       |       |       |       |     |      |  | 比 較 例 |  |
|-------------|-------|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-----|------|--|-------|--|
|             | 4     | 5   | 6   | 7     | 8     | 9     | 10    | 2   | 3    |  |       |  |
| 樹脂(重量份)     |       |     |     |       |       |       |       |     |      |  |       |  |
| A-1         | 100   | —   | —   | 100   | 100   | —     | —     | —   | —    |  |       |  |
| A-2         | —     | 100 | —   | —     | —     | 100   |       | —   | —    |  |       |  |
| A-3         | —     | —   | 100 | —     | —     | —     | 100   | —   | —    |  |       |  |
| A-4         | —     | —   | —   | —     | —     | —     | —     | 100 | 100  |  |       |  |
| 酸發生劑(重量份)   |       |     |     |       |       |       |       |     |      |  |       |  |
| B-1         | 2.0   | 2.0 | 2.0 | 2.5   | 1.25  | 2.5   | 2.5   | 2.0 | 2.0  |  |       |  |
| B-2         | —     | —   | —   | —     | 1.195 | —     | —     | —   | —    |  |       |  |
| 酸擴散抑制劑(重量份) |       |     |     |       |       |       |       |     |      |  |       |  |
| C-1         | 0.3   | 0.3 | 0.3 | —     | —     | —     | —     | 0.3 | 0.25 |  |       |  |
| C-2         | —     | —   | —   | 0.181 | 0.242 | 0.181 | 0.250 | —   | —    |  |       |  |
| C-3         | —     | —   | —   | 0.055 | —     | 0.055 | —     | —   | —    |  |       |  |
| 溶劑(重量份)     |       |     |     |       |       |       |       |     |      |  |       |  |
| D-1         | 600   | 600 | 600 | 850   | 850   | 850   | 850   | 450 | 650  |  |       |  |
| D-2         | —     | —   | —   | —     | —     | —     | —     | 150 | 230  |  |       |  |
| D-3         | —     | —   | —   | 30    | 30    | 30    | 30    | —   | —    |  |       |  |

表 2

|                          | 實 施 例 |     |     |       |       |       |       |     |      |  | 比 較 例 |  |
|--------------------------|-------|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-----|------|--|-------|--|
|                          | 4     | 5   | 6   | 7     | 8     | 9     | 10    | 2   | 3    |  |       |  |
| 製膜條件                     |       |     |     |       |       |       |       |     |      |  |       |  |
|                          | 340   | 340 | 340 | 200   | 200   | 200   | 200   | 340 | 200  |  |       |  |
| PB                       |       |     |     |       |       |       |       |     |      |  |       |  |
| 溫度 (℃ )                  | 100   | 100 | 100 | 130   | 130   | 130   | 130   | 130 | 130  |  |       |  |
| 時間(秒)                    | 90    | 90  | 90  | 90    | 90    | 90    | 90    | 90  | 90   |  |       |  |
| PEB                      |       |     |     |       |       |       |       |     |      |  |       |  |
| 溫度 (℃ )                  | 100   | 100 | 100 | 110   | 110   | 110   | 110   | 130 | 130  |  |       |  |
| 時間(秒)                    | 90    | 90  | 90  | 90    | 90    | 90    | 90    | 90  | 90   |  |       |  |
| 特性評價                     |       |     |     |       |       |       |       |     |      |  |       |  |
| 透光率(%)                   | 70    | 69  | 70  | —     | —     | —     | —     | 69  | —    |  |       |  |
| 敏感度 1(J/m <sup>2</sup> ) | 243   | 253 | 248 | —     | —     | —     | —     | 292 | —    |  |       |  |
| 敏感度 2(J/m <sup>2</sup> ) | 452   | 472 | 460 | —     | —     | —     | —     | 522 | —    |  |       |  |
| 解像度 1(nm)                | 140   | 140 | 140 | —     | —     | —     | —     | 150 | —    |  |       |  |
| 解像度 2(nm)                | 150   | 150 | 160 | —     | —     | —     | —     | 160 | —    |  |       |  |
| 敏感度 3(J/m <sup>2</sup> ) | —     | —   | —   | 384   | 372   | 381   | 321   | —   | 無法解像 |  |       |  |
| 敏感度 4(J/m <sup>2</sup> ) | —     | —   | —   | 430   | 473   | 429   | 403   | —   | 不流動  |  |       |  |
| 流動溫度(℃ )                 | —     | —   | —   | 174   | 174   | 175   | 163   | —   | 不流動  |  |       |  |
| 流動速度 1(nm/℃ )            | —     | —   | —   | -6.15 | -6.17 | -6.10 | -5.23 | —   | 不流動  |  |       |  |
| 流動速度 2(nm/℃ )            | —     | —   | —   | -6.35 | -6.39 | -6.36 | -5.93 | —   | —    |  |       |  |
| PEB 溫度依賴性 1              | 良好    | 良好  | 良好  | —     | —     | —     | —     | —   | —    |  |       |  |
| PEB 溫度依賴性 2              | —     | —   | —   | 良好    | 良好    | 良好    | 良好    | 不良  | 不良   |  |       |  |

## 產業上利用可能性

使用本發明之丙烯系共聚物的輻射敏感性樹脂組成物具有極高之耐蝕刻性及蝕刻時耐表面粗糙性，且可利用後焙燒調整接觸孔尺寸，及減少後焙燒溫度變動所造成的線幅變動，因此極適合今後製造更微細化之半導體裝置用。

**伍、中文發明摘要**

發明名稱：丙烯系共聚物及輻射敏感性樹脂組成物

本發明係揭示具有特定構造之丙烯系共聚物，及使用共聚物而得之對輻射線具有高透明性，且具有優良敏感度、解像度、耐乾蝕性、圖案形狀等光阻劑用之基本物性，特別是極適合形成接觸孔及線空間用之光阻劑。

**陸、英文發明摘要**

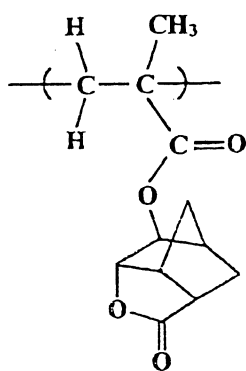
發明名稱：

柒、 (一)本案指定代表圖為：無

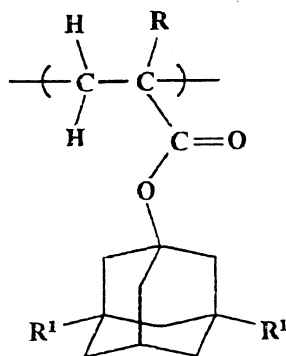
(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵之化學式：

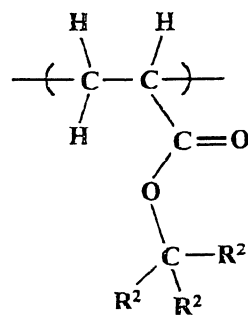
式 1～式 3



(1)



(2)



(3)

(1)

## 玖、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關丙烯系共聚物及輻射敏感性樹脂組成物，特別是適用於利用 KrF 準分子雷射或 ArF 準分子雷射等遠紫外線、同步加速器輻射線等之 X 線、電子線等荷電粒子線般各種輻射線進行微細加工之化學加強型光阻劑的輻射敏感性樹脂組成物。

### 【先前技術】

製造集成回路元件用代表性之微細加工領域中，爲了得到更高集成度，最近需求能利用 ArF 準分子雷射（波長 193 nm）、F<sub>2</sub> 準分子雷射（157 nm）等進行 200 nm 程度以下之微細加工的微影技術。因此曾多次提案適用於照射該準分子雷射之輻射敏感性樹脂組成物，且因含有酸解離性官能基成分及照射輻射後能產生酸之成分用酸發生劑，而能得到化學加強效果之化學加強型輻射敏感性組成物。

例如，適用於輻射敏感性樹脂組成物之具有內酯構造的（甲基）丙烯酸酯聚合物（參考專利文獻 1）；含有具特定構造之脂環式基，及構成該環骨架用 1 個碳原子受適當低級烷基取代之脫保護基，或該環骨架利用 1 個以上其他原子形成酯鍵之脫保護基的化合物（參考專利文獻 2）；含有受 2-烷基-2-金剛基或 1-金剛烷-1-烷基金剛基保護之鹼可溶性，而本身不溶或難溶於鹼之利用酸作用可成爲鹼可溶性的樹脂，及特定之銻鹽系酸發生劑的化

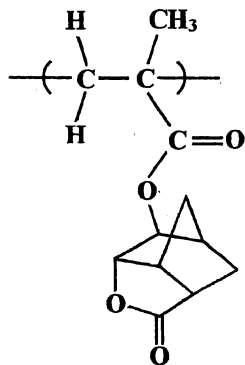
## 拾、申請專利範圍

第 92130967 號專利申請案

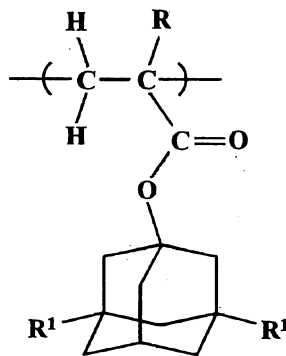
中文申請專利範圍修正本

民國 96 年 6 月 14 日修正

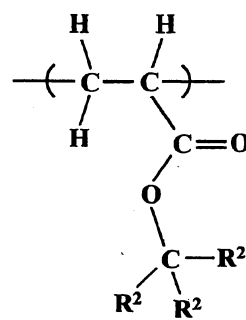
1. 一種丙烯系共聚物，其特徵為含有下列式（1）、式（2）及式（3）所示重覆單位，其中，對全部重覆單位而言，重覆單位（1）為 20 至 70 莫耳%，重覆單位（2）為 5 至 40 莫耳%，重覆單位（3）為 20 至 50 莫耳%；



(1)



(2)



(3)

式（2）中，R 為氫原子或甲基， $R^1$  為相互獨立之氫原子、羥基或  $-COOR^3$  基，且至少一個  $R^1$  不為氫原子， $R^3$  為氫原子、碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀烷基、或碳數 3 至 20 之脂環式烷基，式（3）中， $-C(R^2)_3$  為 1-甲基-1-環戊基、1-乙基-1-環戊基、1-甲基-1-環己基、1-乙基-1-環己基中所選出至少一種）。

2. 一種輻射敏感性樹脂組成物，其特徵為含有鹼不溶性或鹼難溶性而受酸作用可成為鹼可溶性之含酸解離性基樹脂，及輻射敏感性酸發生劑的輻射敏感性樹脂組成物中，該含酸解離性基樹脂如申請專利範圍第 1 項之丙烯系

共聚物，又，對前述丙烯系共聚物 100 重量份，輻射敏感性酸發生劑之含量為 0.1 至 7 重量份。

3. 如申請專利範圍第 2 項之輻射敏感性樹脂組成物，其中含酸解離性基樹脂中，至少 1 個  $R^1$  為羥基。

4. 如申請專利範圍第 2 項之輻射敏感性樹脂組成物，其中輻射敏感性酸發生劑為，含有三苯基銻鹽化合物、4-環己基苯基二苯基銻鹽化合物、4-t-丁基苯基二苯基銻鹽化合物及三(4-t-丁基苯基)銻鹽化合物中所選出至少一種。

5. 如申請專利範圍第 2 項之輻射敏感性樹脂組成物，其另含有酸擴散控制劑，且該酸擴散控制劑含有含氮有機化合物。

6. 如申請專利範圍第 2 項之輻射敏感性樹脂組成物，其經由照射輻射線後之加熱處理，顯像後再進行後焙燒，得以良好精確度縮小接觸孔圖案尺寸。