



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I465418 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 21 日

(21) 申請案號：100119974

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 08 日

(51) Int. Cl. : C07C309/06 (2006.01)

C08F20/38 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

(30) 優先權：2010/06/10 南韓

10-2010-0054762

(71) 申請人：錦湖石油化學股份有限公司 (南韓) KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO. LTD.
(KR)

南韓

(72) 發明人：朱炫相 JOO, HYUN-SANG (KR)；韓俊熙 HAN, JOON-HEE (KR)；李承宰 LEE, SEUNG-JAE (KR)；金惠淵 KIM, HYE-YEON (KR)

(74) 代理人：詹銘文

(56) 參考文獻：

KR 10-2008-105275

US 2010/0055608A1

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 33 頁

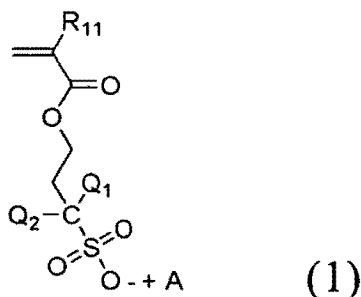
(54) 名稱

化合物、含有該化合物的聚合物及含有該聚合物的化學放大型光阻組成物

COMPOUND, POLYMER COMPRISING THE COMPOUND, AND CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST COMPOSITION COMPRISING THE POLYMER

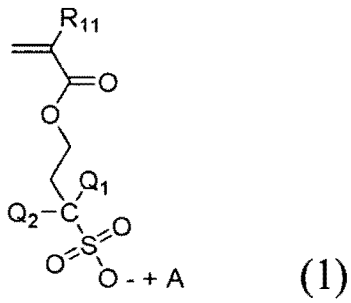
(57) 摘要

本發明提供一種化合物、含有此化合物之聚合物及包含該聚合物之化學放大型光阻組成物，且提供由下式(1)表示之化合物及含有所述化合物作為單體之聚合物。

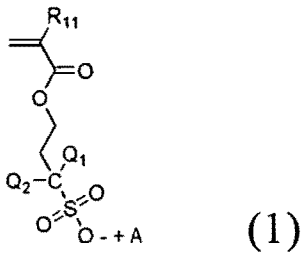


其中在式(1)中，R₁₁、Q₁、Q₂及A⁺之定義如說明書中所述。當在化學放大型光阻組成物中使用該化合物及含有此化合物作為單體之聚合物時，光阻組成物可具有優良之敏感性及較高之穩定性同時氣體排放量減少，且可具有較高之解析度及較低之線邊粗糙度。

Provided are a compound, a polymer containing this compound, and a chemically amplified resist composition including the polymer, and a compound represented by the following formula (1) and a polymer containing the compound as a monomer are provided.



wherein in the formula (1), the definitions of R₁₁, Q₁, Q₂ and A⁺ are as described in the specification. When the compound and a polymer containing this compound as a monomer are used in a chemically amplified resist composition, the resist composition may have excellent sensitivity and higher stability with a reduced amount of gas discharge, and may have higher resolution and lower line-edge-roughness.



發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 100119974

C07C 309/06

※申請日期： 100.6.8

※IPC 分類：C08F 70/38

G103F 7/004

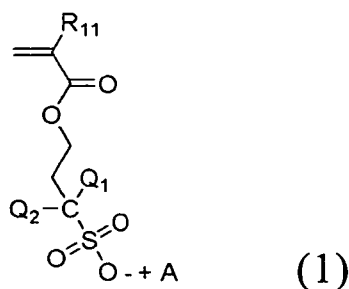
一、發明名稱：(中文/英文)

化合物、含有該化合物的聚合物及含有該聚合物的化學放大型光阻組成物

COMPOUND, POLYMER COMPRISING THE COMPOUND, AND CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST COMPOSITION COMPRISING THE POLYMER

二、中文發明摘要：

本發明提供一種化合物、含有此化合物之聚合物及包含該聚合物之化學放大型光阻組成物，且提供由下式(1)表示之化合物及含有所述化合物作為單體之聚合物。

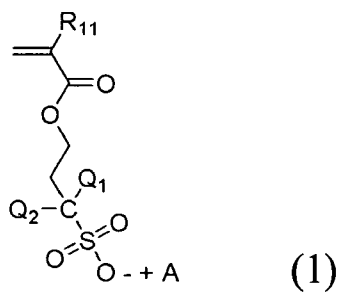


其中在式(1)中，R₁₁、Q₁、Q₂及A⁺之定義如說明書中所述。當在化學放大型光阻組成物中使用該化合物及含有此化合物作為單體之聚合物時，光阻組成物可具有優良之敏感性

及較高之穩定性同時氣體排放量減少，且可具有較高之解析度及較低之線邊粗糙度。

三、英文發明摘要：

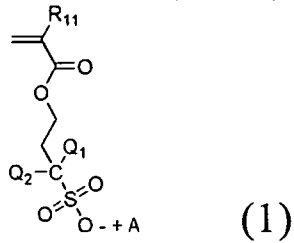
Provided are a compound, a polymer containing this compound, and a chemically amplified resist composition including the polymer, and a compound represented by the following formula (1) and a polymer containing the compound as a monomer are provided.



wherein in the formula (1), the definitions of R_{11} , Q_1 , Q_2 and A^+ are as described in the specification. When the compound and a polymer containing this compound as a monomer are used in a chemically amplified resist composition, the resist composition may have excellent sensitivity and higher stability with a reduced amount of gas discharge, and may have higher resolution and lower line-edge-roughness.

四、指定代表圖：

- (一) 本案之指定代表圖：無
- (二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種新穎化合物、含有該化合物之聚合物及含有該聚合物之化學放大型光阻組成物，其使用該化合物及由使該化合物作為單體聚合而產生之聚合物，使得組成物均勻分散且適用於形成精細圖案，其具有諸如高黏著力、高敏感性及高熱穩定性同時氣體產生量減少的特徵，且可改善解析度及線邊粗糙度。更特定而言，本發明關於一種新穎化合物，其可用於製造光阻，該光阻能夠在使用各種輻射（如 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射及其類似物之遠紅外輻射，X 射線（如同步輻射），及帶電粒子輻射（如電子束））下形成圖案，因此可用於微處理；以此化合物為單體聚合而得之聚合物；以及含有此聚合物之化學放大型光阻組成物。

【先前技術】

由於用於半導體產業及類似產業中之微影技術最近已由次 50 奈米技術所替代，所以預期將出現更新穎且經改良之技術。儘管使用遠紫外輻射之微影技術為一種能夠進行此種圖案化之重要技術，但實現次 32 奈米圖案之技術需要很困難之製程。使用 193 奈米波長的微影技術被認為是將來實現製造次 32 奈米圖案之技術的重要方式，且此技術可藉由增加數值孔徑（NA）而成為可能。

根據 Rayleigh's 方程式，可增加數值孔徑以增加浸沒流體（immersion fluid）或浸沒光阻之折射率，且解析度可

同時增加。此外，折射率增加可使聚焦深度 (DOF) 增加。

$$R=(K1 \cdot \lambda)/(NA), NA=n \sin \theta,$$

R=解析度， λ =波長，NA=數值孔徑， n =折射率， θ =入射角。

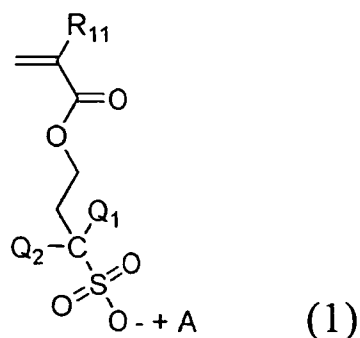
可改善如解析度、敏感度、折射率及線邊粗糙度 (LER) 等特性的新穎光阻組成物之需求一直存在，且對增加現用光阻之折射率及獲得較高敏感度之光阻技術之研究已在進行。然而，這些研究之結果在實現較精細半導體積體電路方面不令人滿意，且有感光速度降低之問題。

再者，對容許引入光酸產生劑，具較高敏感度及較高穩定性同時氣體排放量減少，且具高解析度及低線邊粗糙度之化學放大型光阻組成物之需求漸增。

【發明內容】

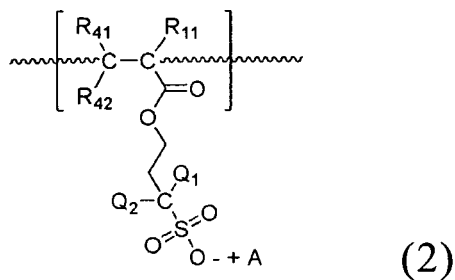
本發明之一目的在提供可在化學放大型光阻中用作光酸產生劑或單體之新穎化合物。本發明另一目的在提供含有上述化合物作為單體之聚合物，其可用於化學放大型光阻組成物中。此化學放大型光阻組成物具有優良之敏感度及較高之穩定性同時氣體排放量減少，且亦具有高解析度及低線邊粗糙度。

為達上述目的，本發明一態樣之化合物由式(1)表示：



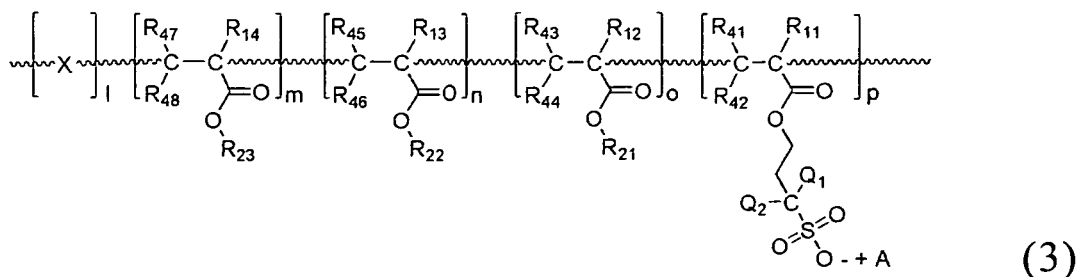
其中在式(1)中， R_{11} 表示由氫原子、碳數 1~10 之烷基、碳數 1~10 之全氟烷基及碳數 1~10 之烷氧基所組成之族群中選出的任一者； Q_1 及 Q_2 各自獨立表示由氫原子及鹵素原子所組成之族群中選出的任一者；且 A^+ 表示有機對離子。

本發明另一態樣之聚合物含有式(2)表示之重複單元：



其中在式(2)中， R_{11} 、 R_{41} 及 R_{42} 各自獨立表示由氫原子、碳數 1~10 之烷基、碳數 1~10 之全氟烷基及碳數 1~10 之烷氧基所組成之族群中選出的任一者； Q_1 及 Q_2 各自獨立表示由氫原子及鹵素原子所組成之族群中選出的任一者；且 A^+ 表示有機對離子。

聚合物可為由下式(3)表示之聚合物：



其中在式(3)中， R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{45} 、 R_{46} 、 R_{47} 及 R_{48} 各自獨立表示由氫原子、碳數 1~10

之烷基、碳數 1~10 之全氟烷基及碳數 1~10 之烷氧基所組成之族群中選出的任一者； Q_1 及 Q_2 各自獨立表示由氫原子及鹵素原子所組成之族群中選出的任一者； R_{21} 、 R_{22} 及 R_{23} 各自獨立表示由氫原子、烷基、雜烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及其組合所組成之族群中選出的任一者； A^+ 表示有機對離子； X 表示源自烯烴單體之聚合單元；且 l 、 m 、 n 、 o 及 p 分別處於以下範圍內： $0 < l \leq 0.4$ ， $0 < m \leq 0.5$ ， $0 \leq n \leq 0.5$ ， $0 \leq o \leq 0.5$ 及 $0 < p \leq 0.2$ ，同時 $l+m+n+o+p=1$ 。

上述聚合物可具有 2,000~100,000 之重量平均分子量，且可具有 1~5 之分子量分佈。

本發明另一態樣之化學放大型光阻組成物包含含有式(2)之重複單元的聚合物。

【實施方式】

下文將更詳細描述本發明。

本發明說明書中所用之術語定義如下。

除非本文另外特定說明，否則鹵素原子意指由氟、氯、溴及碘所組成之族群中選出的任一者。

除非本文另外特定說明，否則烷基之實例包含一級烷基、二級烷基及三級烷基。

除非本文另外特定說明，否則全氟烷基意指部分氫原子或所有氫原子經氟原子取代之烷基。

除非本文另外特定說明，否則全氟烷氧基意指部分氫原子或所有氫原子經氟原子取代之烷氧基。

除非本文另外特定說明，否則所有化合物及取代基可

經取代或未經取代。本文中，經取代意指氫原子已由下列基團所組成之族群中選出之任一者置換：鹵素原子、羥基、羧基、氰基、硝基、胺基、硫基、甲硫基、烷氧基、腈基、醛基、環氧基、醚基、酯基、羰基、縮醛基、酮基、烷基、全氟烷基、環烷基、雜環烷基、烯丙基、苯甲基、芳基、雜芳基，其衍生物及其組合。

除非本文另外特定說明，否則字首「雜」意指碳原子經 1~3 個由 N、O、S 及 P 所組成之族群中選出之雜原子取代。舉例而言，雜烷基意指烷基之碳原子中的 1~3 個碳原子經雜原子取代。

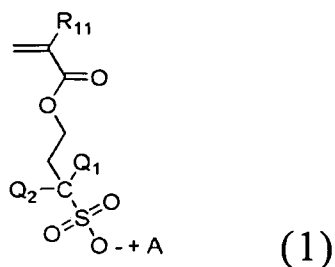
除非本文另外特定說明，否則烷基意指碳數 1~30 之直鏈或具支鏈烷基；雜烷基指碳數 1~3 之雜烷基；烷氧基指碳數 1~10 之烷氧基；全氟烷基指碳數 1~10 之全氟烷基；全氟烷氧基指碳數 1~10 之全氟烷氧基；環烷基指碳數 3~32 之環烷基；雜環烷基指碳數 2~32 之雜環烷基；芳基指碳數 6~30 之芳基；且雜芳基指碳數 2~30 之雜芳基。

除非本文另外特定說明，否則環烷基之實例包含單環、雙環、三環及四環環烷基。環烷基之實例亦包含金剛烷基、降冰片基及含有降冰片基之多環環烷基。

除非本文另外特定說明，否則芳基意指含苯環之化合物或其衍生物，且芳基之實例包含甲苯及二甲苯，其中烷基側鏈連接至苯環；聯苯，其中兩個以上苯環以單鍵連結；芴、咕噸 (xanthene) 及蔥醌，其中兩個以上苯環以環烷基或雜環烷基連結；以及萘及蔥，其中兩個以上苯環併合。

除非本文另外特定說明，否則烯烴意指含雙鍵之不飽和烴化合物，其實例包含（但不限於）烯類、丙烯酸酯、苯乙烯、降冰片烯、茚（indene）、茈及呋喃二酮。

本發明一態樣之化合物由下式(1)表示。

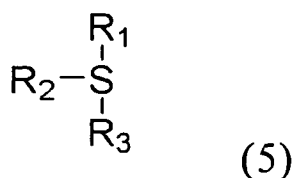


在式(1)中，

R_{11} 表示由氫原子、碳數 1~10 之烷基、碳數 1~10 之全氟烷基及碳數 1~10 之烷氧基所組成之族群中選出的任一者，且可較佳為由氫原子、三氟甲基、碳數 1~5 之烷基及碳數 1~5 之烷氧基中選出之任一者；

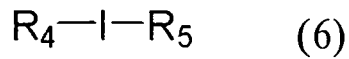
Q_1 及 Q_2 各自獨立表示由氫原子及鹵素原子所組成之族群中選出之任一者，且可較佳為氟原子；且

A^+ 表示有機對離子，其可較佳為由下式(5)或(6)表示之基團：



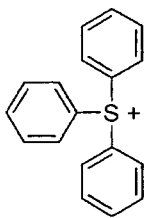
其中在式(5)中， R_1 、 R_2 及 R_3 各自獨立表示由烷基、雜烷

基、全氟烷基、烷氧基、芳基及雜芳基所組成之族群中選出的任一者；

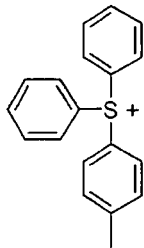


其中 R_4 及 R_5 各自獨立表示由烷基、雜烷基、全氟烷基、烷氧基、芳基及雜芳基所組成之族群中選出的任一者。

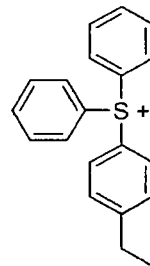
式(5)可為由下式(5-i)~(5-xxii)所組成之族群中選出的任一者：



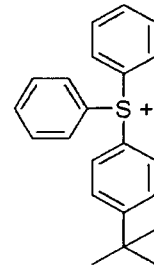
[5-i]



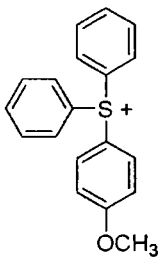
[5-ii]



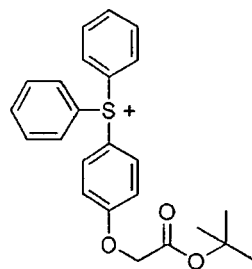
[5-iii]



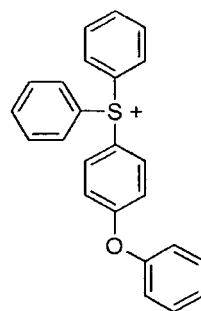
[5-iv]



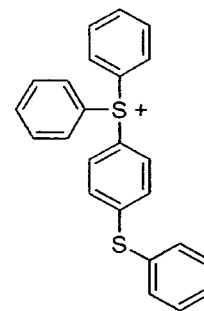
[5-v]



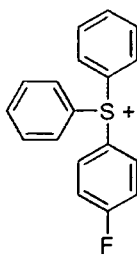
[5-vi]



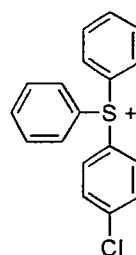
[5-vii]



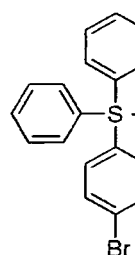
[5-viii]



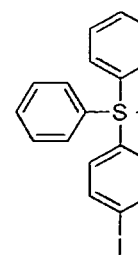
[5-ix]



[5-x]



[5-xi]

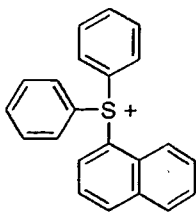


[5-xii]

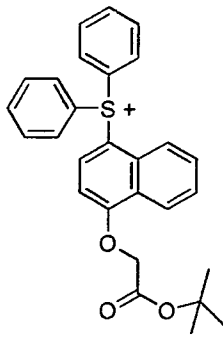
38535pif1

為第 100119974 號中文說明書無劃線修正本

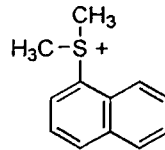
修正日期:100年8月25日



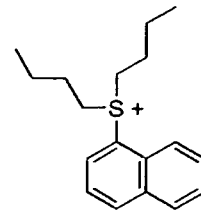
[5-xiii]



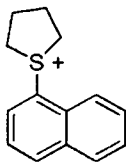
[5-xiv]



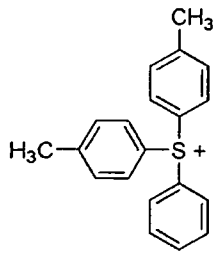
[5-xv]



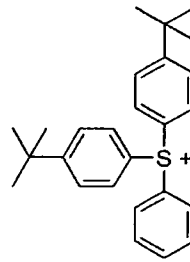
[5-xvi]



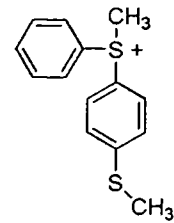
[5-xvii]



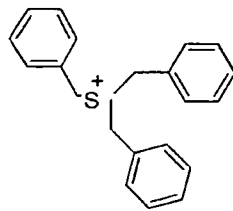
[5-xviii]



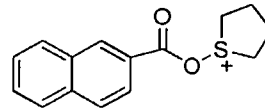
[5-xix]



[5-xx]

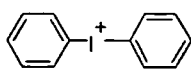


[5-xxi]

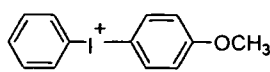


[5-xxii]

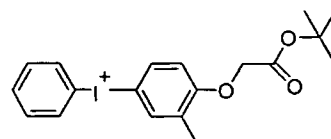
式(6)可為由下式(6-i)~(6-ix)所組成之族群中選出的任
一者：



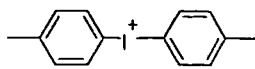
[6-i]



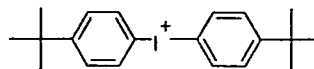
[6-ii]



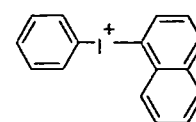
[6-iii]



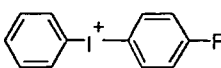
[6-iv]



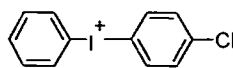
[6-v]



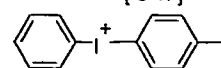
[6-vi]



[6-vii]



[6-viii]



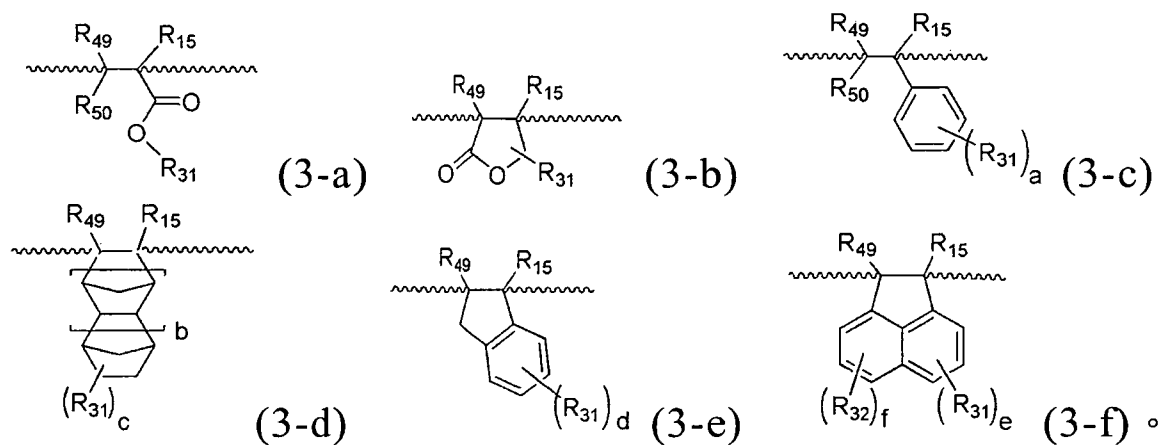
[6-ix]

符號 l 、 m 、 n 、 o 及 p 分處以下範圍： $0 < l \leq 0.4$ ， $0 < m \leq 0.5$ ， $0 \leq n \leq 0.5$ ， $0 \leq o \leq 0.5$ 及 $0 < p \leq 0.2$ ，同時 $l+m+n+o+p=1$ ；且

X 表示源自烯烴單體之聚合單元。

烯烴單體可較佳為由丙烯酸酯、苯乙烯、降冰片烯、節、茚、呋喃二酮及其衍生物組成之族群中選出的任一者。

X 可較佳為由下式(3-a)~(3-f)中之一表示的聚合單元：



在式(3-a)至式(3-f)中，

R_{15} 、 R_{49} 及 R_{50} 各自獨立表示由氫原子、碳數 1~10 之烷基、碳數 1~10 之全氟烷基及碳數 1~10 之烷氧基組成之族群中選出的任一者，且各自可較佳為由氫原子、三氟甲基、碳數 1~5 之烷基及碳數 1~5 之烷氧基中選出之任一者；

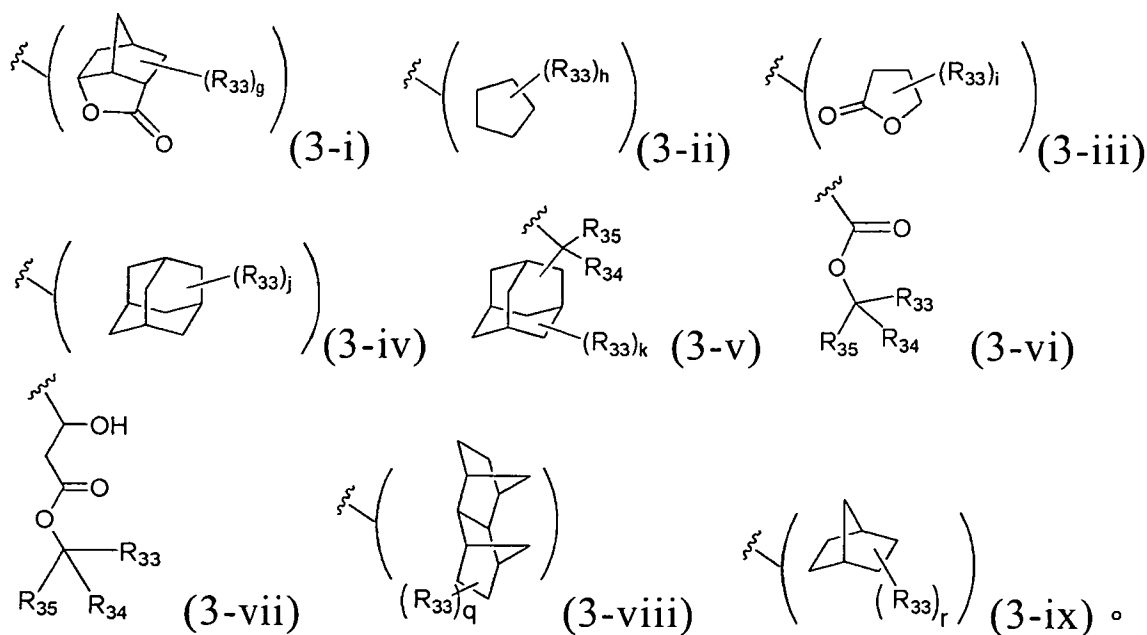
R_{31} 及 R_{32} 各自獨立表示由以下者所組成之族群中選出的任一者：鹵素原子、羥基、氰基、羧基、腈基、醛基、環氧基、硝基、胺基、硫基、甲硫基、烷基、烷氧基、全氟烷氧基、羥烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、 $COOR'$ 及 COR' ，其中 R' 表示由烷基、全氟烷基、環烷基、

芳基及環芳基所組成之族群中選出的任一者；

a 表示 0~5 之整數，b 表 0~5 之整數，c 表 0~8 之整數，
d 表 0~4 之整數，e 表 0~3 之整數，且 f 表示 0~3 之整數。

在式(3)中，

R_{21} 、 R_{22} 及 R_{23} 各自獨立表示由氫原子、烷基、雜烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及其組合所組成之族群中選出的任一者，且可較佳為由下式(3-i)~(3-ix)所組成之族群中選出的任一者：



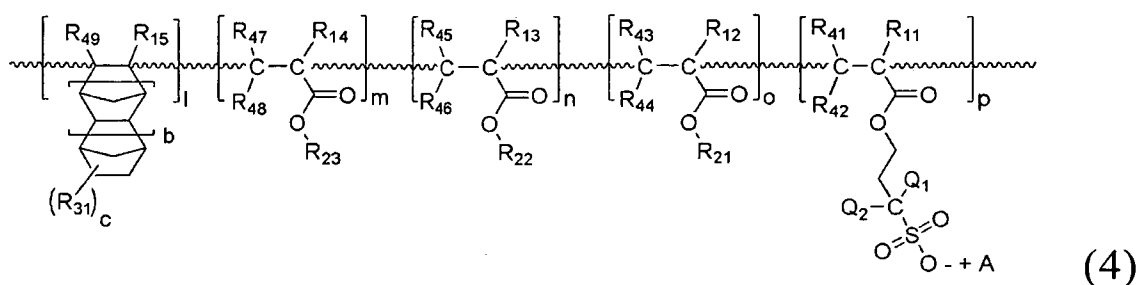
在式(3-i)至(3-ix)中，

R_{33} 至 R_{35} 各自獨立表示由以下者所組成之族群中選出的任一者：氫原子、烷基、烷氧基、全氟烷基、全氟烷氧基、羥烷基、鹵素原子、羥基、氰基、硝基、胺基、硫基、甲硫基、醚基及甲氧基，且較佳是， R_{33} 至 R_{35} 可各自獨立為由以下者所組成之族群中選出的任一者：氫原子、

碳數 1~6 之烷基、碳數 1~6 之烷氧基、碳數 1~4 之全氟烷基、碳數 1~4 之全氟烷氧基、碳數 1~6 之羥烷基、鹵素原子、羥基、氰基、硝基、胺基、硫基、甲硫基及甲氧基。

符號 g 表示 0~9 之整數，h 表示 0~9 之整數，i 表示 0~5 之整數，j 表示 0~15 之整數，k 表示 0~15 之整數，q 表示 0~17 之整數，且 r 表示 0~11 之整數。

聚合物可較佳為由下式(4)表示之聚合物：



其中在式(4)中， R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{45} 、 R_{46} 、 R_{47} 、 R_{48} 、 Q_1 、 Q_2 、 A^+ 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 l 、 m 、 n 、 o 及 p 的定義分別與關於式(3)所述者相同，因此不再重複作進一步描述。

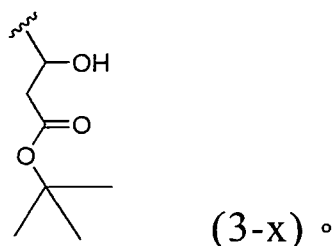
在式(4)中， b 表示 0~5 之整數，且 c 表示 0~8 之整數。

在式(4)中， R_{15} 及 R_{49} 各自獨立表示由氫原子、碳數 1~10 之烷基、碳數 1~10 之全氟烷基及碳數 1~10 之烷氧基所組成之族群中選出的任一者，且較佳是， R_{15} 及 R_{49} 可各自獨立為由氫原子、三氟甲基、碳數 1~5 之烷基及碳數 1~5 之烷氧基所組成之族群中選出的任一者。

在式(4)中， R_{31} 表示由以下者所組成之族群中選出的任一者：鹵素原子、羥基、氰基、羧基、胺基、醛基、環

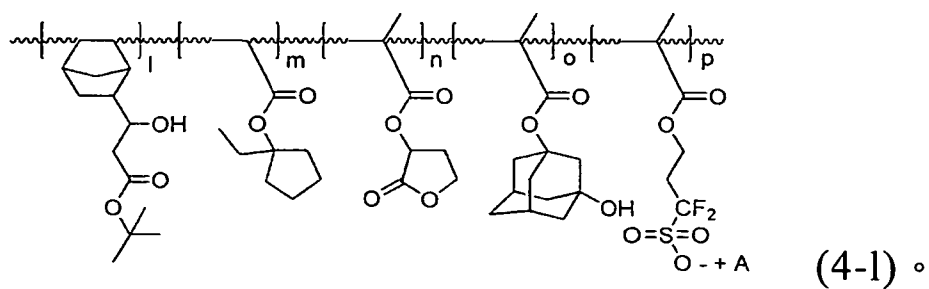
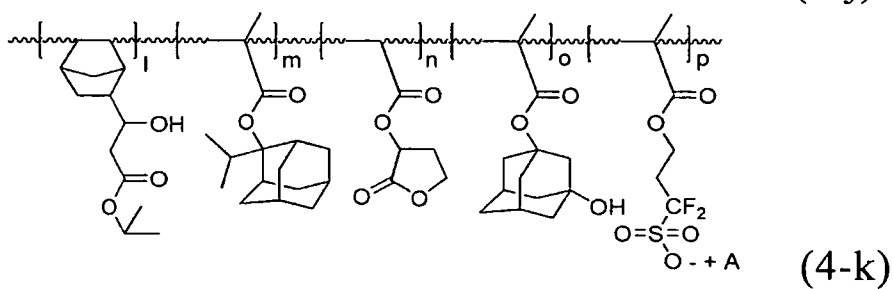
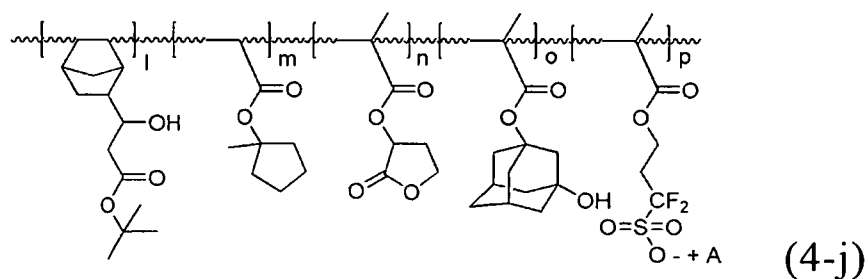
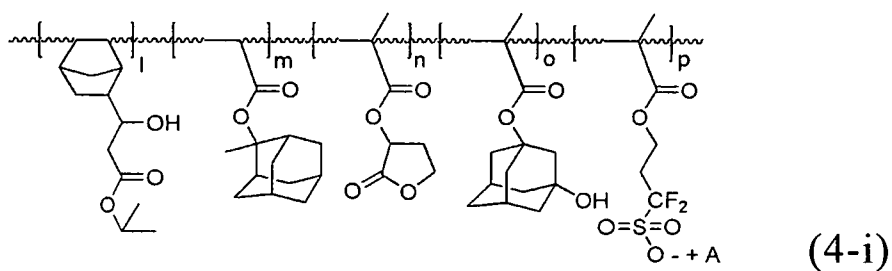
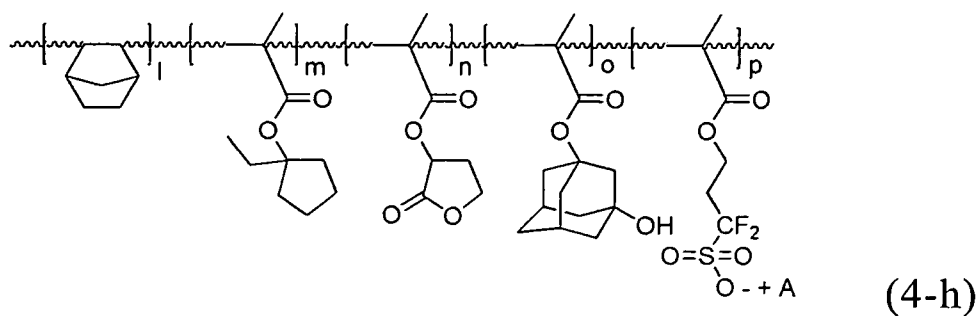
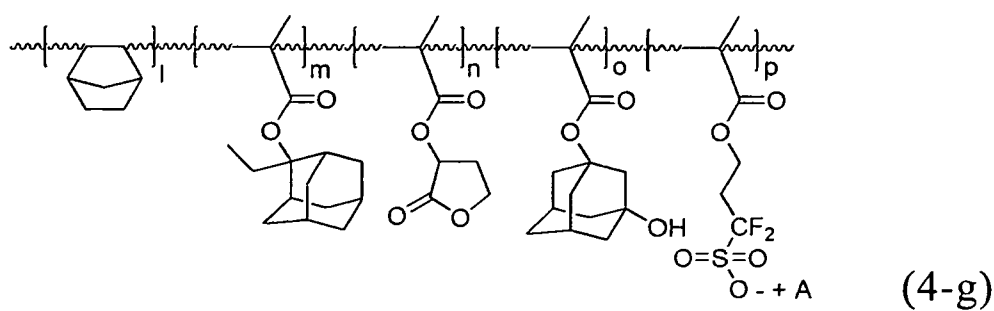
氧基、硝基、胺基、硫基、甲硫基、烷基、烷氧基、全氟烷氧基、羥烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、COOR' 及 COR'，其中 R' 表示由烷基、全氟烷基、環烷基、芳基及環芳基所組成之族群中選出的任一者。

R₃₁ 可較佳為由以下所組成之族群中選出的任一者：碳數 1~6 之烷基、碳數 1~6 之烷氧基、碳數 1~4 之全氟烷基、碳數 1~4 之全氟烷氧基、碳數 1~6 之羥烷基、鹵素原子、羥基、氰基、硝基、胺基、硫基及甲硫基，且 R₃₁ 更佳可為由氫原子及下式(3-x)組成之族群中選出的任一者：



當使用含(甲基)丙烯酸聚合物之聚合物製造光阻時，光吸收量少，但與芳香族化合物相較下有聚合物抗蝕刻性不良的問題。然而，在如式(4)所示引入的環狀烯烴的碳數大於引入主鏈之(甲基)丙烯酸聚合物之狀況下，抗蝕刻性可得到高度改良，且酸不穩定性部分甚至在預處理(軟烘烤)後亦不會完全汽化且部分保留於光阻膜中。因此，曝光時由酸產生劑產生之酸的流動性得到改良，且因此使圖案化特徵得到很大的改良。

聚合物可為式(4-a)~(4-l)組成之族群中選出的任一者：



在式(4-a)至(4-l)中，

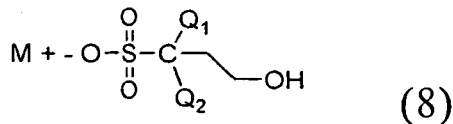
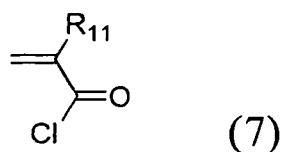
符號 l 、 m 、 n 、 o 及 p 分別處於以下範圍內： $0 < l \leq 0.4$ ， $0 < m \leq 0.5$ ， $0 \leq n \leq 0.5$ ， $0 \leq o \leq 0.5$ 及 $0 < p \leq 0.2$ ，同時 $l+m+n+o+p=1$ ；

A^+ 表示有機對離子，由於其定義與關於式(1)中之 A^+ 所述者相同，所以不再重複作進一步描述。

含式(2)之重複單元之聚合物較佳具有由凝膠滲透層析 (GPC) 所測得之相對於聚苯乙烯標準為 2,000~100,000 之重量平均分子量，以及 1~5 之分子量分佈，且更佳具有 3,000~30,000 之重量平均分子量及 1.50~3 之分子量分佈。若重量平均分子量大於 100,000，則在將聚合物用於光阻組成物中時，聚合物之溶解性可能不良，且線邊粗糙度可能不良。若重量平均分子量小於 2,000，則樹脂之機械強度不良，而可能不能令人滿意地形成圖案 (圖案破裂)。此外，若分子量分佈大於 5，則線邊粗糙度可能不良。因此，當在光阻組成物中使用重量平均分子量及分子量分佈處於上述範圍內之聚合物時，光阻組成物在可顯影性、可塗佈性及耐熱性方面可展現適當特性。

由式(1)表示之化合物可藉由如下所述之方法來產生。

由式(1)表示之化合物可以含以下步驟之方法產生：使下式(7)表示之化合物與下式(8)表示之化合物反應之第一步驟，以及使第一步驟中產生之反應產物與下式(9)表示之化合物進行取代反應之第二步驟。



在式(7)至式(9)中，

M^+ 表示由 Li^+ 、 Na^+ 及 K^+ 組成之族群中選出的任一者；

Z^- 表示由以下者所組成之族群中選出的任一者：

$(\text{OSO}_2\text{CF}_3)^-$ 、 $(\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、 $(\text{OSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17})^-$ 、 $(\text{N}(\text{CF}_3)_2)^-$ 、 $(\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5)_2)^-$ 、 $(\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9)_2)^-$ 、 $(\text{C}(\text{CF}_3)_3)^-$ 、 $(\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)_3)^-$ 、 $(\text{C}(\text{C}_4\text{F}_9)_3)^-$ 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 及 PF_6^- ；且

A^+ 、 R_{11} 、 Q_1 及 Q_2 之定義分別與關於式(1)表示之化合物所述者相同，因此不再重複作進一步描述。

第一步驟之反應可在溶劑中進行，且可使用由酯、醚、內酯、酮、醯胺、醇及其組合所組成之族群中選出的任一者作為溶劑。較佳可使用二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、乙腈、甲苯、苯、1,4-二噁烷及其類似物。

第一步驟之反應可在鹼性催化劑存在下進行，且鹼性催化劑可為由三乙胺、二乙胺、吡啶、二乙基異丙胺、苯胺、二異丙基乙胺及其組合所組成之族群中選出的任一者。當第一步驟之反應在鹼性催化劑存在下進行時，可縮短反應時間，可增加轉化比，且可減少副反應。

式(8)表示之化合物可由下式(10)表示者還原而得：

方法來聚合，但較佳可用自由基聚合法。自由基聚合用之聚合起始劑可使用由偶氮二異丁腈 (AIBN)、過氧化苯甲醯 (BPO)、過氧化月桂基、偶氮二異己腈、偶氮二異戊腈、氫過氧化三級丁基及其組合所組成之族群中選出的任一者。聚合反應可藉由如本體聚合、溶液聚合、懸浮聚合、本體懸浮聚合及乳液聚合等方法來實現。聚合用之溶劑可使用由苯、甲苯、二甲苯、鹵化苯、乙醚、四氫呋喃、1,2-二氯乙烷、酯、醚、內酯、酮及醯胺中選出之一或多者。聚合反應完成後，殘留於反應混合物液體中之未反應單體及副產物可藉由習知用於移除這些單體及副產物之方法移除，且較佳可藉由沈澱法，使用溶劑來移除這些物質。

本發明另一態樣之化學放大型光阻組成物包含含有式(2)之重複單元之聚合物，其中式(1)表示之單體之使用量相對於 100 重量份之聚合物之總固體含量可為 0.5~15 重量份。若式(1)表示之單體的使用量在上述範圍內，則可獲得較佳敏感度及較高穩定性，同時氣體排放量可減少。

光阻組成物可包含相對於光阻組成物之總量為 3 wt% 以上且較佳為 5 wt% 以上的含式(2)之重複單元的聚合物。若聚合物之含量為 3 wt% 以下，則包含聚合物之效果未必充分顯現。光阻組成物除聚合物之外亦可包含構成光阻組成物之習知構成要素，如添加劑或溶劑。

包含式(2)之重複單元之光阻組成物可用於圖案之形成，其圖案形成方法包含：將光阻組成物塗布於基板上之步驟；對所塗布之光阻組成物進行加熱處理，並以高能量

射線使光阻組成物曝光之步驟；以及使用顯影液使光阻組成物顯影之步驟。

較佳使用波長 13.5~250 奈米之範圍內的較高能量射線，因為如此可增加解析度，同時降低 LER。

當在化學放大型光阻組成物中使用本發明之新穎化合物及含有此化合物之聚合物時，光阻組成物可具有良好之敏感度及較高之穩定性同時氣體排放量減少，且可具有較高之解析度及較低之線邊粗糙度。

[較佳實施形態]

下文將詳細描述本發明，以便於所屬技術領域中具通常知識者可容易地實施本發明。然而，本發明可以各種不同實施例實現，不限於以下所述之實例。

化合物之合成實例

1) 二氟羥基丙烷磺酸鈉鹽之合成

在冰浴中將 83 克 3,3-二氟-3-磺基丙酸乙酯鈉鹽溶於 160 毫升甲醇及 1.2 公升四氫呋喃 (THF) 中，且將 44 克硼氫化鈉緩慢逐滴添加至溶液中。完成逐滴添加後自冰浴中移出反應混合液，且加熱至 60°C。在相同溫度下攪拌反應混合液約 4 小時。

用蒸餾水淬滅如此攪拌之反應混合物液體，再移除溶劑。將移除溶劑後所得之反應混合物再次溶於蒸餾水中，且用濃鹽酸將所得溶液酸化至 pH 5~6。

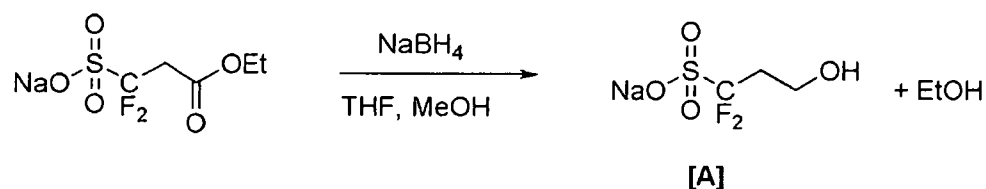
再次濃縮酸化之反應混合液，且向其中添加甲醇以得漿料。過濾漿料以移除無機鹽，再用己烷洗滌濾液兩次。

再次濃縮甲醇層，接著使用乙醚使其進行結晶。

在真空中乾燥結晶所得之白色固體，且藉由 $^1\text{H-NMR}$ 確定固體之結構。因此，獲得 68.5 克（產率 95%）之在下列反應流程(1)中由式[A]表示之二氟羥基丙烷磺酸鈉鹽（3-乙氧基-1,1-二氟-3-側氧基丙烷-1-磺酸鈉）。

$^1\text{H-NMR}$ (氯仿- d_3 , 內標:四甲基矽烷): δ (ppm) 3.3 (t, 2H), 4.58-4.68 (t, 2H)。

[反應流程 1]



其中在反應流程 1 中，Me 表示甲基，且 Et 表示乙基。

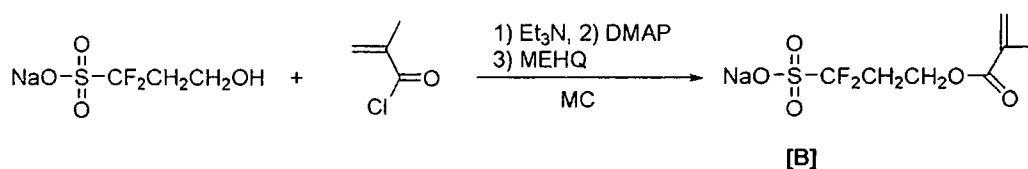
2) 2-甲基丙烯酸-2,2-二氟-2-磺基丙酯鈉鹽之合成

將 68 克在化合物之合成實例 1) 中產生之在反應流程(1)中由式[A]表示之二氟羥基丙烷磺酸鈉鹽（3-乙氧基-1,1-二氟-3-側氧基丙烷-1-磺酸鈉）及 54.6 毫升甲基丙烯酸醯氯與 500 毫升二氯甲烷（MC）混合，攪拌所得混合物。隨後在 15~25°C 下將 3.2 克 N,N'-二甲基胺基吡啶（DMAP）及 50 毫克聚合阻止劑（氫醌單甲醚（MEHQ））添加至混合物中，混合所得混合物。在 15~25°C 下將置於滴液漏斗中之 104 毫升三乙胺（ Et_3N ）緩慢逐滴添加至混合物中，從而製得反應混合液。在 15~25°C 下攪拌反應混合物液體 3 小時，隨後藉由 NMR 確定反應程度，且終止反應。

在終止反應混合液之反應後，在減壓下蒸餾以移除作為反應溶劑之二氯甲烷，且向其中添加 300 毫升蒸餾水。隨後，將碳酸鉀添加至反應混合液中而得飽和溶液。攪拌飽和溶液 2 小時後，過濾由此產生之固體而得 81 克(產率: 86%)之在反應流程 2 中由式[B]表示之 2-甲基-丙烯酸-2,2-二氟-2-磺基-丙酯鈉鹽 (1,1-二氟-3-(甲基丙烯醯氧基)丙烷-1-磺酸鈉)。藉由 $^1\text{H-NMR}$ 確定鹽之結構。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 內標: 四甲基矽烷): δ (ppm) 1.91 (s, 3H), 3.3 (t, 2H), 4.57-4.67 (t, 2H), 5.77 (s, 1H), 6.11 (s, 1H)。

[反應流程 2]



其中在反應流程 2 中，Et 表示乙基。

3) 2-甲基丙烯酸-2,2-二氟-2-磺基丙酯二苯甲基苯基銻鹽之合成

將 31 克在化合物之合成實例 2) 中產生之 2-甲基丙烯酸-2,2-二氟-2-磺基丙酯鈉鹽 (1,1-二氟-3-(甲基丙烯醯氧基)丙烷-1-磺酸鈉) 及 35 克在下列反應流程 3 中由式[C]表示之二苯甲基苯基銻三氟甲烷銻鹽溶於 300 毫升二氯甲烷 (MC) 及 300 毫升蒸餾水中，製得反應混合物，且在劇烈攪拌下使反應混合物進行雙層反應達 3 小時。

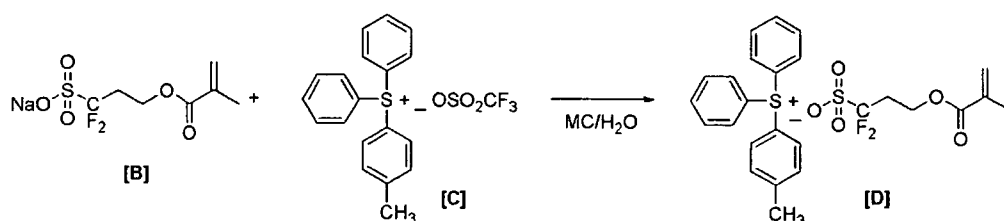
在完成攪拌後，獲得有機層之等分試樣 (aliquot) 以

藉由 ^{19}F -NMR 檢驗反應程度，且終止反應。終止反應後，收集反應混合液之有機層，且移除溶劑。使用二氯甲烷（為良好溶劑）及己烷（為不良溶劑）洗滌有機層，再移除溶劑而得晶體。

在減壓下乾燥如此所得之晶體，而獲得 40 克（產率：96%）之在下列反應流程 3 中由式[D]表示之 2-甲基丙烯酸-2,2-二氟-2-磺基丙酯二苯甲基苯基鎂鹽。藉由 ^1H -NMR 確定鹽之結構。

^1H -NMR (氯仿- d_3 , 內標：四甲基矽烷) : δ (ppm) 1.95 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 3.3 (t, 2H), 4.82 (t, 2H), 5.60 (s, 1H), 6.22 (s, 1H), 7.43-7.80 (m, 14H)。

[反應流程 3]



聚合物之合成實例

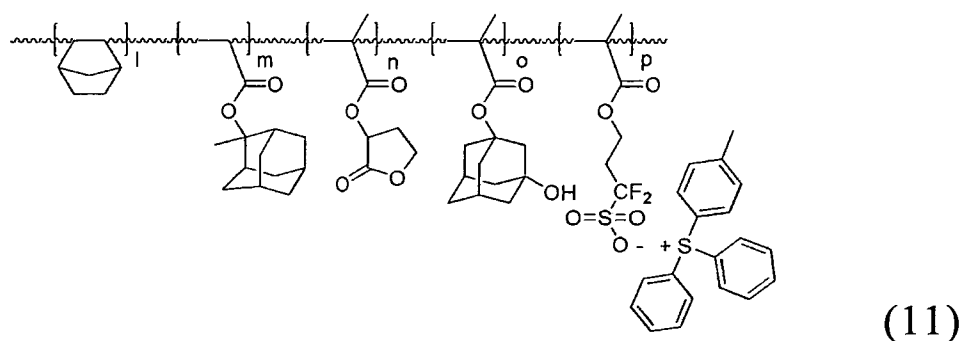
(實例 1)

作為用於聚合之單體，將 13 克丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、8.4 克 γ -丁內酯基甲基丙烯酸酯、11.6 克甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯及 1 克在上述反應流程 3 中由式[D]表示之 2-甲基丙烯酸-2,2-二氟-2-磺基丙酯二苯甲基苯基鎂鹽溶於 58 克 1,2-二氯乙烷中，由此製得單體混合液。

將 3.7 克降冰片烯、2.5 克偶氮二異丁腈 (AIBN) (作為聚合起始劑) 及 117 克 1,2-二氯乙烷 (作為聚合溶劑) 添加至 250 毫升燒瓶中以提供反應浴，且將氮氣引入此反應浴中。攪拌混合物 1 小時，同時將溫度維持在 15~25°C。

在反應浴之溫度處於 65°C 時，用 1 小時將上述單體混合液緩慢逐滴添加至反應浴中，製得反應混合液，且使反應混合液反應 16 小時。聚合反應完成後，將反應混合液冷卻至 15~25°C，用己烷使反應產物沈澱，再過濾沈澱物。用與過濾製程期間相同的溶劑洗滌沈澱物幾次，且在減壓下乾燥由此所得之晶體，而得 37 克 (產率：79%) 之下式 (11) 表示之實例 1 之聚合物。在下式 (11) 表示之實例 1 之聚合物中， $l=0.24$ ， $m=0.25$ ， $n=0.30$ ， $o=0.20$ 且 $p=0.01$ 。

實例 1 之聚合物具有 1,190 之聚苯乙烯換算重量平均分子量 (Mw) 及 1.57 之分子量分佈 (重量平均分子量與數目平均分子量之比值，Mw/Mn)。



(實例 2)

除了調整用於聚合之單體的個別用量來改變式 (11) 中 l 、 m 、 n 、 o 及 p 之值以外，以與實例 1 相同之方式製造聚

合物。實例 2 之聚合物之式(11)中 l 、 m 、 n 、 o 及 p 之值如下： $l=0.24$ ， $m=0.25$ ， $n=0.30$ ， $o=0.18$ 且 $p=0.03$ 。

(實例 3)

除了調整用於聚合之單體的個別用量來改變式(11)中 l 、 m 、 n 、 o 及 p 之值以外，以與實例 1 相同之方式製造聚合物。實例 3 之聚合物之式(11)中 l 、 m 、 n 、 o 及 p 之值如下： $l=0.24$ ， $m=0.25$ ， $n=0.30$ ， $o=0.16$ 且 $p=0.05$ 。

(實例 4)

除了調整用於聚合之單體的個別用量來改變式(11)中 l 、 m 、 n 、 o 及 p 之值以外，以與實例 1 相同之方式製造聚合物。實例 4 之聚合物之式(11)中 l 、 m 、 n 、 o 及 p 之值如下： $l=0.24$ ， $m=0.25$ ， $n=0.30$ ， $o=0.14$ 且 $p=0.07$ 。

(比較例)

作為用於聚合之單體，混合 10.0 克甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、7.3 克 γ -丁內酯基甲基丙烯酸酯及 10.1 克甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯，將混合物溶於 82 克 1,4-二噁烷中而製得單體混合液。將浴溫緩慢升至 65°C 。

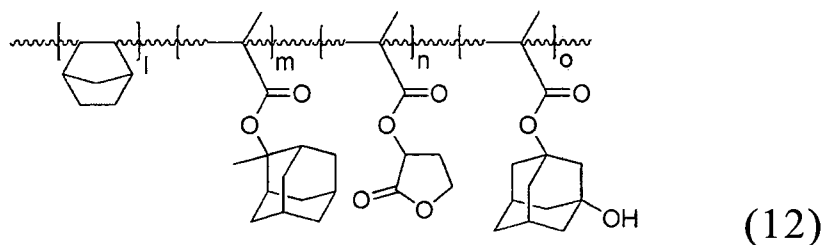
將 3.7 克降冰片烯、2.5 克偶氮二異丁腈 (AIBN) (作為聚合起始劑) 及 117 克 1,2-二氯乙烷 (作為聚合溶劑) 添加至 250 毫升燒瓶中來提供反應浴，且將氮氣引入此反應浴中。攪拌混合物 1 小時，同時將溫度維持在 $15\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。

在反應浴之溫度處於 65°C 時，用 1 小時將上述單體混合液緩慢逐滴添加至反應浴中，而製得反應混合液，再使反應混合液反應 16 小時。聚合反應完成後，將反應混合

液冷卻至 15~25°C，用己烷使反應產物沈澱，再過濾沈澱物。用與過濾製程期間相同的溶劑洗滌沈澱物幾次，且在減壓下乾燥由此所得之晶體而得 25 克（產率：91%）之由下式(12)表示之聚合物。

在下式(12)中， $l=0.28$ ， $m=0.24$ ， $n=0.24$ 且 $o=0.24$ 。

下式(12)表示之聚合物具有 1,780 之聚苯乙烯換算重量平均分子量（Mw）及 1.68 之分子量分佈（Mw/Mn）。



製備光阻及特性評估

(實例 1)

將 100 重量份實例 1 之聚合物以及作為鹼性添加劑的 0.75 重量份之氫氧化四甲銨溶於 1,000 重量份丙二醇甲醚乙酸酯，再以 0.2 微米膜濾器過濾溶液，而製得光阻液。

使用旋轉器將光阻液塗布至基板上，且在 110°C 下乾燥 90 秒，形成厚度 0.2 微米之薄膜。使用 ArF 準分子雷射步進器（透鏡數值孔徑：0.75）使如此形成之薄膜曝光，接著在 120°C 下對薄膜進行熱處理 90 秒。用 2.38 wt% 之氫氧化四甲銨水溶液使經熱處理之基板顯影 40 秒，並洗滌及乾燥基板。由此，即在基板上形成了光阻圖案。

(實例 2~4)

除了使用在聚合物之合成實例 2~4 中合成之 100 重量份各聚合物替代製備光阻及特性評估之實例 1 之 100 重量份聚合物以外，以與製備光阻及特性評估之實例 1 中相同之方式形成光阻圖案，並評估光阻圖案之特性。

(比較例 1~3)

除了使用上式(12)表示之比較例之聚合物產生具有下表 1 所示組成的光阻液以外，以與製備光阻及特性評估之實例 1 相同之方式形成光阻圖案，並評估光阻圖案之特性。

[表 1]

	聚合物	酸產生劑(1)	鹼性添加劑(2)
比較例 1	100	3	1
比較例 2	100	5	1
比較例 3	100	7	1

(含量：重量份數)

(1) 酸產生劑：九氟丁磺酸三苯基鎰

(2) 鹼性添加劑：氫氧化四甲銨

在敏感度、解析度及 LER 方面對實例 1~4 及比較例 1~3 之特性進行評估，結果列於下表 2 中。

在評估敏感度時，將能夠在顯影後形成具有 1:1 線寬之 0.10 微米線/間隔 (L/S) 圖案的曝光量定義為最佳曝光量，且將最佳曝光量定義為敏感度。將此時解析出之最小圖案尺寸定義為解析度。

藉由臨界尺寸掃描電子顯微法 (CD SEM) 量測 LER，且基於 5 個等級 (例如 1 (極差)、2 (差)、3 (中等)、4

(佳) 及 5 (極佳)) 來對評估結果進行評級。

[表 2]

	敏感度 (毫焦耳/平方公分)	解析度 (奈米)	LER
實例 1	15	70	4
實例 2	18	70	4
實例 3	15	90	4
實例 4	13	70	5
比較例 1	19	90	2
比較例 2	17	80	3
比較例 3	16	90	3

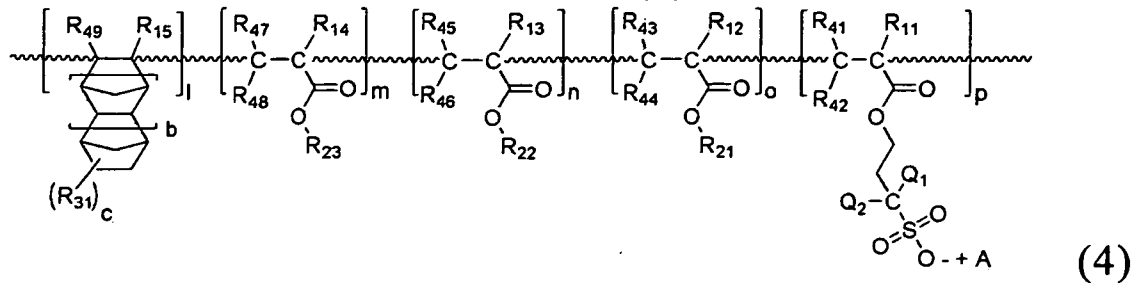
根據表 2，實例 1~4 相較於比較例 1~3 一般展現較佳之敏感度，且亦展現較佳之解析度。尤其在 LER 之狀況下，實例 1~4 相較於比較例展現出優良得多之結果。

因而，已詳細描述本發明之較佳實施例，但本發明之範疇不意欲限於此；且可由一般技術者使用如下列申請專利範圍中所定義之本發明基本概念作出之各種修改及改良亦包含於本發明之範疇內。

103年5月5日修正本

七、申請專利範圍：

1. 一種聚合物，其是由下式(4)表示：



其中在式(4)中，

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{45} 、 R_{46} 、 R_{47} 、 R_{48} 及 R_{49} 各自獨立表示由氫原子、碳數 1~10 之烷基、碳數 1~10 之全氟烷基及碳數 1~10 之烷氧基所組成之族群中選出的任一者；

Q_1 及 Q_2 各自獨立表示鹵素原子；

R_{21} 、 R_{22} 及 R_{23} 各自獨立表示由氫原子、烷基、雜烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及其組合所組成之族群中選出的任一者；

A^+ 表示有機對離子；

符號 l 、 m 、 n 、 o 及 p 分別處於以下範圍內： $0 < l \leq 0.4$ ， $0 < m \leq 0.5$ ， $0 \leq n \leq 0.5$ ， $0 \leq o \leq 0.5$ 及 $0 < p \leq 0.2$ ，同時 $l+m+n+o+p=1$ ；

R_{31} 表示氫原子；並且

b 表示 0~5 之整數，且 c 表示 0~8 之整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其具有 2,000 至 100,000 之重量平均分子量，及 1.5 至 5 之分子量分佈。

3. 一種化學放大型光阻組成物，包括如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物。