



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201922809 A

(43) 公開日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 16 日

(21) 申請案號：107135545 (22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 09 日

(51) Int. Cl. : **C08F212/06 (2006.01)** **C08F220/22 (2006.01)**
G03F7/039 (2006.01)

(30) 優先權：2017/10/20 日本 2017-203879
2017/12/05 日本 2017-233380

(71) 申請人：日商日本瑞翁股份有限公司 (日本) ZEON CORPORATION (JP)
日本

(72) 發明人：星野學 HOSHINO, MANABU (JP)

(74) 代理人：許世正

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 20 頁

(54) 名稱

共聚物及正型光阻組成物

(57) 摘要

本發明提供在使用作為正型光阻時得抑制開路缺陷及橋接缺陷之產生的共聚物。並且，本發明提供得形成開路缺陷及橋接缺陷之產生受到抑制之光阻圖案的正型光阻組成物。本發明之共聚物含有 α -烷基苯乙烯單元與 α -氯丙烯酸酯單元，其中重量平均分子量為 6.7×10^4 以上，分子量未達 40000 之成分的比例為 40% 以下，分子量超過 100000 之成分的比例為 27% 以下。而且，本發明之正型光阻組成物包含該共聚物與溶劑。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 共聚物及正型光阻組成物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於共聚物及正型光阻組成物，尤其係關於得合適使用作為正型光阻的共聚物及包含該共聚物的正型光阻組成物者。

【先前技術】

【0002】 以往，在半導體製造等領域中，會將藉由電子束等游離輻射或紫外線等短波長的光（以下有時將游離輻射與短波長的光合稱為「游離輻射等」。）之照射切斷主鏈而對顯影液之溶解性增加的聚合物，作為主鏈切斷型的正型光阻使用。

【0003】 而且，例如在專利文獻 1 中，已揭示由含有 α -甲基苯乙烯單元與 α -氯丙烯酸甲酯單元之 α -甲基苯乙烯／ α -氯丙烯酸甲酯共聚物而成的正型光阻作為高靈敏度之主鏈切斷型的正型光阻。

【0004】 並且，例如在專利文獻 2～8 中，已揭示針對使用作為主鏈切斷型之正型光阻的 α -甲基苯乙烯／ α -氯丙烯酸甲酯共聚物，調整具有指定之分子量之成分的比例，以使形成解析度及清晰度優異之光阻圖案化為可能的技術。

【0005】 『專利文獻』

《專利文獻 1》：日本專利公告第 H8-3636 號公報

《專利文獻 2》：國際專利公開第 2016/132722 號

《專利文獻 3》：國際專利公開第 2016/132726 號

《專利文獻 4》：國際專利公開第 2016/132727 號

《專利文獻 5》：國際專利公開第 2016/132728 號

《專利文獻 6》：日本專利公開第 2017-120286 號公報

《專利文獻 7》：日本專利公開第 2017-119744 號公報

《專利文獻 8》：國際專利公開第 2017/115622 號

【發明內容】

【0006】 然而，在上述以往之由 α -甲基苯乙烯 / α -氯丙烯酸甲酯共聚物而成的正型光阻中，於在形成光阻圖案時，有時會產生開路缺陷（圖案中斷）或橋接缺陷（相鄰圖案間的橋接）這點上仍有改善的餘地。

【0007】 於是，本發明以提供在使用作為正型光阻時得抑制開路缺陷及橋接缺陷之產生的共聚物為目的。

【0008】 並且，本發明以提供得形成開路缺陷及橋接缺陷之產生受到抑制之光阻圖案的正型光阻組成物為目的。

【0009】 本發明人為達成上述目的而專心致志進行研究。然後，本發明人發現，若係重量平均分子量為指定值以上，且分子量未達 40000 之成分的比例及分子量超過 100000 之成分的比例為指定值以下的 α -烷基苯乙烯 / α -氯丙烯酸酯共聚物，即得在使用作為正型光阻時抑制開路缺陷及橋接缺陷的產生，進而完成本發明。

【0010】 亦即，此發明係以順利解決上述問題為目的者，本發

PO186156-TW(2018TWP3167)

明之共聚物含有 α -烷基苯乙烯單元與 α -氯丙烯酸酯單元，其特徵在於重量平均分子量為 6.7×10^4 以上，分子量未達 40000 之成分的比例為 40% 以下，分子量超過 100000 之成分的比例為 27% 以下。重量平均分子量為上述下限值以上，且分子量未達 40000 之成分的比例及分子量超過 100000 之成分的比例為上述上限值以下之 α -烷基苯乙烯 / α -氯丙烯酸酯共聚物，在使用作為正型光阻時較難產生開路缺陷及橋接缺陷，可良好使用作為正型光阻。

【0011】 此外，在本發明中，「重量平均分子量」可使用凝膠滲透層析法，量測作為標準聚苯乙烯換算值。並且，在本發明中，「分子量未達 40000 之成分的比例」，可藉由使用透過凝膠滲透層析法所獲得之層析圖，算出相對於層析圖中之尖峰的總面積 (A)，層析圖中之分子量未達 40000 之成分之尖峰面積之總和 (B) 的比例 ($= (B / A) \times 100\%$) 而求得。再者，在本發明中，「分子量超過 100000 之成分的比例」，可藉由使用透過凝膠滲透層析法所獲得之層析圖，算出相對於層析圖中之尖峰的總面積 (A)，層析圖中之分子量超過 100000 之成分之尖峰面積之總和 (C) 的比例 ($= (C / A) \times 100\%$) 而求得。

【0012】 於此，本發明之共聚物，以分子量分布 (重量平均分子量 / 數量平均分子量) 為 1.45 以下為佳。只要共聚物的分子量分布為 1.45 以下，即可在使用作為正型光阻時更加抑制橋接缺陷的產生。

【0013】 此外，在本發明中，「數量平均分子量」可使用凝膠

滲透層析法，量測作為標準聚苯乙烯換算值。

【0014】 並且，本發明之共聚物以前述分子量未達 40000 之成分的比例為 15%以上且 30%以下為佳。只要分子量未達 40000 之成分的比例為上述範圍內，即可在使用共聚物作為正型光阻時更加抑制開路缺陷的產生。

【0015】 而且，本發明之共聚物以分子量超過 100000 之成分的比例為 18%以上為佳。只要分子量超過 100000 之成分的比例為上述下限值以上，即可在使用共聚物作為正型光阻時更加抑制橋接缺陷的產生。

【0016】 並且，此發明係以順利解決上述問題為目的者，本發明之正型光阻組成物以包含上述共聚物之任一者與溶劑為特徵。只要含有上述共聚物作為正型光阻，即可形成開路缺陷及橋接缺陷之產生受到抑制的光阻圖案。

【0017】 根據本發明之共聚物，可提供得抑制開路缺陷及橋接缺陷之產生的正型光阻。

【0018】 並且，根據本發明之正型光阻組成物，即可形成開路缺陷及橋接缺陷之產生受到抑制的光阻圖案。

【圖式簡單說明】

【0019】 無。

【實施方式】

【0020】 以下詳細說明本發明之實施型態。

【0021】 於此，本發明之共聚物可良好使用作為藉由電子束

等游離輻射或紫外線等短波長的光之照射切斷主鏈而低分子量化之主鏈切斷型的正型光阻。而且，本發明之正型光阻組成物係包含本發明之共聚物作為正型光阻者，可使用於在例如：半導體元件、光罩、奈米壓印之主模板等製程中形成光阻圖案時。

【0022】 (共聚物)

【0023】 本發明之共聚物係含有 α -烷基苯乙烯單元與 α -氯丙烯酸酯單元的 α -烷基苯乙烯 / α -氯丙烯酸酯共聚物，其特徵在於重量平均分子量、分子量未達 40000 之成分的比例，以及分子量超過 100000 之成分的比例位在指定之範圍內。而且，本發明之共聚物由於包含源自「在 α 位具有氯基 (-Cl) 之 α -氯丙烯酸酯」的結構單元 (α -氯丙烯酸酯單元)，故一經游離輻射等 (例如：電子束、KrF 雷射、ArF 雷射、EUV 雷射等) 照射，主鏈便會輕易切斷而低分子量化。並且，本發明之共聚物由於重量平均分子量、分子量未達 40000 之成分的比例，以及分子量超過 100000 之成分的比例位在指定之範圍內，故可在作為正型光阻使用於光阻圖案之形成時，抑制開路缺陷及橋接缺陷的產生。

【0024】 (α -烷基苯乙烯單元)

【0025】 於此， α -烷基苯乙烯單元係源自 α -烷基苯乙烯的結構單元。而且，本發明之共聚物具有 α -烷基苯乙烯單元，故在使用作為正型光阻時，可透過苯環之保護穩定性而發揮優異的耐乾式蝕刻性。

【0026】 而且，作為得構成共聚物之 α -烷基苯乙烯單元並無

PO186156-TW(2018TWP3167)

特別受限，可列舉例如： α -甲基苯乙烯單元、 α -乙基苯乙烯單元、 α -丙基苯乙烯單元、 α -丁基苯乙烯單元等碳數為 4 以下之直鏈狀烷基鍵結至 α 碳的 α -烷基苯乙烯單元。其中，就提高在使用共聚物作為正型光阻時之耐乾式蝕刻性的觀點而言， α -烷基苯乙烯單元以 α -甲基苯乙烯單元為佳。

【0027】 於此，共聚物可僅具有 1 種上述單元，亦可具有 2 種以上，來作為 α -烷基苯乙烯單元。

【0028】 此外，本發明之共聚物，以 30 莫耳%以上且 70 莫耳%以下之比例含有 α -烷基苯乙烯單元為佳。

【0029】 〈 α -氯丙烯酸酯單元〉

【0030】 並且， α -氯丙烯酸酯單元係源自 α -氯丙烯酸酯的結構單元。而且，本發明之共聚物具有 α -氯丙烯酸酯單元，故一經游離輻射等照射，氯原子便會脫離，主鏈即會因 β 斷裂反應而輕易切斷。因此，由本發明之共聚物而成的正型光阻顯現出高靈敏度。

【0031】 而且，作為得構成共聚物之 α -氯丙烯酸酯單元並無特別受限，可列舉例如： α -氯丙烯酸甲酯單元、 α -氯丙烯酸乙酯單元等 α -氯丙烯酸烷酯單元等。其中，就提高在使用共聚物作為正型光阻時之靈敏度的觀點而言， α -氯丙烯酸酯單元以 α -氯丙烯酸甲酯單元為佳。

【0032】 於此，共聚物可僅具有 1 種上述單元，亦可具有 2 種以上，來作為 α -氯丙烯酸酯單元。

【0033】 此外，本發明之共聚物，以 30 莫耳%以上且 70 莫耳%以下之比例含有 α -氯丙烯酸酯單元以為佳。

【0034】 而且，共聚物亦可包含 α -烷基苯乙烯單元及 α -氯丙烯酸酯單元以外之其他單體單元，但在構成共聚物之所有單體單元（100 莫耳%）中， α -烷基苯乙烯單元及 α -氯丙烯酸酯單元所佔之比例，以合計為 90 莫耳%以上為佳，以 100 莫耳%（亦即，共聚物僅包含 α -烷基苯乙烯單元及 α -氯丙烯酸酯單元）為較佳。此係因 α -烷基苯乙烯單元及 α -氯丙烯酸酯單元的合計含量較多的共聚物，尤其係單體單元僅由 α -烷基苯乙烯單元及 α -氯丙烯酸酯單元而成之共聚物，可合適使用作為正型光阻之故。

【0035】 〈分子量未達 40000 之成分的比例〉

【0036】 本發明之共聚物，分子量未達 40000 之成分的比例必須為 40%以下，以 15%以上且 30%以下為佳。在分子量未達 40000 之成分的比例超過 40%的情況下，在使用作為正型光阻時便無法充分抑制開路缺陷的產生。而若分子量未達 40000 之成分的比例為 15%以上且 30%以下，在使用作為正型光阻時即可良好抑制開路缺陷及橋接缺陷之兩者的產生。

【0037】 〈分子量超過 100000 之成分的比例〉

【0038】 並且，本發明之共聚物，分子量超過 100000 之成分的比例必須為 27%以下，以 18%以上為佳。在分子量超過 100000 之成分的比例超過 27%的情況下，在使用作為正型光阻時便無法充分抑制橋接缺陷的產生。而若分子量超過 100000 之成分的比

PO186156-TW(2018TWP3167)

例為 18%以上且 27%以下，在使用作為正型光阻時即可良好抑制開路缺陷及橋接缺陷之兩者的產生。

【0039】 〈重量平均分子量〉

【0040】 本發明之共聚物的重量平均分子量 (M_w) 必須為 6.7×10^4 以上，以 6.8×10^4 以上為佳，且以 8.0×10^4 以下為佳，以 7.7×10^4 以下為較佳。在重量平均分子量 (M_w) 未達 6.7×10^4 的情況下，在使用作為正型光阻時便無法充分抑制橋接缺陷的產生。而若重量平均分子量 (M_w) 為上述範圍內，在使用作為正型光阻時即可良好抑制開路缺陷及橋接缺陷之兩者的產生。

【0041】 〈數量平均分子量〉

【0042】 並且，本發明之共聚物的數量平均分子量 (M_n)，以 4.5×10^4 以上為佳，以 4.8×10^4 以上為較佳，且以 6.0×10^4 以下為佳，以 5.5×10^4 以下為較佳。若數量平均分子量 (M_n) 為上述範圍內，在使用作為正型光阻時即可良好抑制開路缺陷及橋接缺陷之兩者的產生。

【0043】 〈分子量分布〉

【0044】 而且，本發明之共聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 以 1.45 以下為佳，以 1.44 以下為較佳，且以 1.20 以上為佳，以 1.35 以上為較佳。若共聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.45 以下，在使用作為正型光阻時即可更加抑制橋接缺陷的產生。並且，若共聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.20 以上，則共聚物的製備會變得容易。

【0045】 〈共聚物的製備方法〉

【0046】 而且，具有上述性質狀態之共聚物，舉例而言，可藉由使用溶液聚合等已知的聚合方法，使包含 α -烷基苯乙烯與 α -氯丙烯酸酯的單體組成物聚合之後，回收所獲得的共聚物，再任意純化而製備。

【0047】 此外，共聚物之組成、分子量分布、重量平均分子量及數量平均分子量，以及共聚物中之各分子量之成分的比例，可藉由變更聚合條件及純化條件來調整。具體舉例而言，若提高聚合溫度，即可減小重量平均分子量及數量平均分子量。並且，若縮短聚合時間，即可減小重量平均分子量及數量平均分子量。

【0048】 〈單體組成物的聚合〉

【0049】 於此，作為使用於本發明之共聚物之製備的單體組成物，可使用包含 α -烷基苯乙烯及 α -氯丙烯酸酯之單體、聚合起始劑、任意添加之溶劑，以及任意添加之添加劑的混合物。而且，單體組成物的聚合可使用已知的方法進行。其中，作為溶劑，以使用環戊酮等為佳，作為聚合起始劑，以使用偶氮雙異丁腈等自由基聚合起始劑為佳。

【0050】 此外，共聚物的組成，可藉由變更聚合時所使用之單體組成物中之各單體的含有比例來調整。

【0051】 而且，在聚合單體組成物而獲得之聚合液中所包含之共聚物，並無特別受限，舉例而言，可藉由任意將四氫呋喃等不良溶劑添加至聚合液之後，將聚合液滴入甲醇等不良溶劑中使共

聚物凝固，並使用過濾等固液分離手段分離已凝固之共聚物（自聚合液去除溶劑與殘存單體等未反應物）而回收。

【0052】 此外，共聚物之回收方法並非受限於上述方法者，共聚物亦可使用將溶劑及未反應物蒸餾掉等已知的方法來回收。並且，所回收之共聚物可視需求以如下方式純化。

【0053】 〈共聚物的純化〉

【0054】 作為在將所獲得之共聚物純化以獲得具有上述性質狀態之共聚物時所使用的純化方法，並無特別受限，可使用再沉澱法或管柱層析法等已知的純化方法。其中，作為純化方法，以使用再沉澱法為佳。

【0055】 此外，共聚物的純化亦可重複實施多次。

【0056】 而且，透過再沉澱法之共聚物的純化，舉例而言，以藉由在將所獲得之共聚物溶解至四氫呋喃等良溶劑之後，將所獲得之溶液滴入四氫呋喃等良溶劑與甲醇等不良溶劑的混合溶劑中，使一部分的共聚物析出而進行為佳。若如此將共聚物之溶液滴入良溶劑與不良溶劑的混合溶劑進行共聚物的純化，即可藉由變更良溶劑及不良溶劑之種類或混合比率，輕易調整所獲得之共聚物的分子量分布、重量平均分子量及數量平均分子量，以及共聚物中之各分子量之成分的比例。具體舉例而言，愈是提高混合溶劑中之良溶劑的比例，愈可增大在混合溶劑中析出之共聚物分子量。

【0057】 此外，在藉由再沉澱法純化共聚物的情形下，作為本發明之共聚物，只要滿足期望的性質狀態，可使用良溶劑與不良

溶劑的混合溶劑中所析出的共聚物，亦可使用混合溶劑中未析出的共聚物（亦即，溶解於混合溶劑中的共聚物）。於此，混合溶劑中未析出的共聚物，可使用濃縮乾燥等已知的手法自混合溶劑中回收。

【0058】 （正型光阻組成物）

【0059】 本發明之正型光阻組成物包含上述共聚物與溶劑，更任意含有得摻合於光阻組成物之已知的添加劑。而且，本發明之正型光阻組成物由於含有上述共聚物作為正型光阻，故若使用將本發明之正型光阻組成物塗布並使之乾燥而獲得的光阻膜，即可良好形成開路缺陷及橋接缺陷之產生受到抑制的光阻圖案。

【0060】 〈溶劑〉

【0061】 此外，作為溶劑，只要係能溶解上述共聚物的溶劑，可使用已知的溶劑。其中，就獲得適當之黏度的正型光阻組成物以提升正型光阻組成物之塗布性的觀點而言，作為溶劑以苯基甲基醚為佳。

【0062】 『實施例』

【0063】 以下基於實施例具體說明本發明，但本發明並非受限於實施例者。

【0064】 此外，在實施例及比較例中，共聚物的重量平均分子量、數量平均分子量及分子量分布、共聚物中之各分子量之成分的比例，以及光阻圖案的形成性，係以下述方法量測及評價。

【0065】 〈重量平均分子量、數量平均分子量及分子量分布〉

【0066】 針對所獲得之共聚物，使用凝膠滲透層析法量測重量平均分子量 (M_w) 及數量平均分子量 (M_n)，並算出分子量分布 (M_w/M_n)。

【0067】 具體而言，使用凝膠滲透層析儀 (TOSOH 製，HLC-8220)，並使用四氫呋喃作為展開溶劑，求出共聚物的重量平均分子量 (M_w) 及數量平均分子量 (M_n) 作為標準聚苯乙烯換算值。然後算出分子量分布 (M_w/M_n)。

【0068】 〈共聚物中之各分子量之成分的比例〉

【0069】 使用凝膠滲透層析儀 (TOSOH 製，HLC-8220)，並使用四氫呋喃作為展開溶劑，獲得共聚物的層析圖。然後，自所獲得之層析圖求出尖峰的總面積 (A)、分子量未達 40000 之成分之尖峰的面積總和 (B) 以及分子量超過 100000 之成分之尖峰的面積總和 (C)。然後，使用下述式算出各分子量之成分的比例。

$$\text{分子量未達 40000 之成分的比例 (\%)} = (B/A) \times 100$$

$$\text{分子量超過 100000 之成分的比例 (\%)} = (C/A) \times 100$$

【0070】 〈光阻圖案的形成性〉

【0071】 使用旋轉塗布機 (MIKASA 製，MS-A150)，將正型光阻組成物塗布於直徑 4 英吋的矽晶圓上。隨後，將已塗布之正型光阻組成物以溫度 180°C 的加熱板加熱 3 分鐘，於矽晶圓上形成厚 40 nm 的光阻膜。然後，使用電子束描繪裝置 (ELIONIX 公司製，ELS-S50)，將光阻膜以電子束照射量 140 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 曝光，描繪圖案。之後，使用乙酸戊酯 (日本瑞翁公司製，ZED-N50)

PO186156-TW(2018TWP3167)

作為光阻用顯影液，在溫度 23°C 下進行 1 分鐘的顯影處理後，以作為淋洗液的異丙醇淋洗 10 秒鐘，形成光阻圖案。然後，以掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察（倍率：100000 倍）所形成的光阻圖案，觀察有無開路缺陷及橋接缺陷。此外，將光阻圖案的線寬（未曝光區域）與間距（曝光區域）分別做成 20 nm。

【0072】（實施例 1）

【0073】〈共聚物的製備〉

【0074】〔單體組成物的聚合〕

【0075】將作為單體的 α -氯丙烯酸甲酯 3.0 g 及 α -甲基苯乙烯 6.88 g、作為溶劑的環戊酮 39.564 g，與作為聚合起始劑的偶氮雙異丁腈 0.0109 g 的單體組成物放入玻璃容器，將玻璃容器密閉及氮氣置換，在氮氣環境下、75°C 的恆溫槽內攪拌 48 小時。之後，回到室溫，並在將玻璃容器內開放大氣後，於所獲得之溶液中加入四氫呋喃（THF）30 g。然後，將已加入 THF 的溶液滴入甲醇 300 g 中，使聚合物（未純化之共聚物）析出。之後，藉由桐山漏斗過濾包含已析出之聚合物的溶液，獲得白色固體（聚合物）。此外，所獲得之聚合物包含 α -甲基苯乙烯單元與 α -氯丙烯酸甲酯單元各 50 莫耳%。

【0076】〔聚合物的純化〕

【0077】隨後，使所獲得之聚合物溶解於 100 g 的 THF，並將所獲得之溶液滴入 THF 600 g 與甲醇（MeOH）400 g 的混合溶劑，使白色固體（含有 α -甲基苯乙烯單元及 α -氯丙烯酸甲酯單元的共

PO186156-TW(2018TWP3167)

聚物)析出。之後，藉由桐山漏斗過濾包含已析出之聚合物的溶液，獲得白色共聚物。然後，針對所獲得之共聚物，量測重量平均分子量、數量平均分子量及分子量分布，以及共聚物中之各分子量之成分的比例。結果揭示於表 1。

【0078】 〈正型光阻組成物的製備〉

【0079】 使所獲得之共聚物溶解於作為溶劑的苯基甲基醚，製備共聚物之濃度為 11 質量%的光阻溶液(正型光阻組成物)。然後，評價光阻圖案的形成性。結果揭示於表 1。

【0080】 (實施例 2~3)

【0081】 除了在單體組成物的聚合時，將所使用之作為溶劑的環戊酮的量，分別變更為 14.836 g (實施例 2) 及 6.594 g (實施例 3) 以外，比照實施例 1 操作，製備聚合物、共聚物及正型光阻組成物。然後，比照實施例 1 進行量測及評價。結果揭示於表 1。

【0082】 (實施例 4~8)

【0083】 除了在單體組成物的聚合時，將所使用之作為溶劑的環戊酮的量變更為 14.836 g，並進一步在聚合物的純化時，分別使用 THF 605 g 與 MeOH 395 g 的混合溶劑(實施例 4)、THF 603 g 與 MeOH 397 g 的混合溶劑(實施例 5)、THF 602 g 與 MeOH 398 g 的混合溶劑(實施例 6)、THF 599 g 與 MeOH 401 g 的混合溶劑(實施例 7)，以及 THF 595 g 與 MeOH 405 g 的混合溶劑(實施例 8) 作為混合溶劑以外，比照實施例 1 操作，製備聚合

PO186156-TW(2018TWP3167)

物、共聚物及正型光阻組成物。然後，比照實施例 1 進行量測及評價。結果揭示於表 1。

【0084】 （比較例 1）

【0085】 除了在單體組成物的聚合時，將所使用之作為溶劑的環戊酮的量變更為 14.836 g，並將在聚合單體組成物時藉由過濾所回收之聚合物直接使用作為共聚物而未實施聚合物純化，來製備正型光阻組成物以外，比照實施例 1 操作，製備聚合物（含有 α -甲基苯乙烯單元及 α -氯丙烯酸甲酯單元的共聚物）及正型光阻組成物。然後，比照實施例 1 進行量測及評價。結果揭示於表 1。

【0086】 （比較例 2）

【0087】 除了在單體組成物的聚合時，將所使用之作為溶劑的環戊酮的量變更為 2.4741 g，將恆溫槽的溫度變更為 78°C，並進一步將攪拌時間變更為 6.5 小時以外，比照實施例 1 操作，製備聚合物、共聚物及正型光阻組成物。然後，比照實施例 1 操作進行量測及評價。結果揭示於表 1。

【0088】 （比較例 3）

【0089】 除了在單體組成物的聚合時，將所使用之作為溶劑的環戊酮的量變更為 2.4741 g，同時將恆溫槽的溫度變更為 78°C 以外，比照實施例 1 操作，製備聚合物、共聚物及正型光阻組成物。然後，比照實施例 1 進行量測及評價。結果揭示於表 1。

【0090】 （比較例 4）

【0091】 除了在單體組成物的聚合時，不使用作為溶劑的環戊酮，並將恆溫槽的溫度變更為 78°C 以外，比照實施例 1 操作，製備聚合物、共聚物及正型光阻組成物。然後，比照實施例 1 進行量測及評價。結果揭示於表 1。

【0092】 (比較例 5)

【0093】 除了在單體組成物的聚合時，將所使用之作為溶劑的環戊酮的量變更為 2.4741 g，將恆溫槽的溫度變更為 78°C，並進一步將攪拌時間變更為 6 小時以外，比照實施例 1 操作，製備聚合物、共聚物及正型光阻組成物。然後，比照實施例 1 進行量測及評價。結果揭示於表 1。

【0094】 (比較例 6)

【0095】 除了在單體組成物的聚合時，將所使用之作為聚合起始劑的偶氮雙異丁腈的量變更為 0.0873 g，並將所使用之作為溶劑的環戊酮的量變更為 2.4918 g，將恆溫槽的溫度變更為 78°C，將攪拌時間變更為 6.5 小時，並進一步在聚合物的純化時，使用 THF 500 g 與 MeOH 500 g 的混合溶劑作為混合溶劑以外，比照實施例 1 操作，製備聚合物、共聚物及正型光阻組成物。然後，比照實施例 1 進行量測及評價。結果揭示於表 1。

【0096】 『表 1』

		實施 例 1	實施 例 2	實施 例 3	實施 例 4	實施 例 5	實施 例 6	實施 例 7	實施 例 8	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6
共 聚 物	分子量未 達 40000 之成分的 比例[%]	24.40	21.19	15.65	15.72	17.28	17.41	22.54	26.19	47.98	24.56	12.46	11.12	17.77	96.44
	分子量超 過 100000 之成分的 比例[%]	18.54	21.60	26.23	25.66	24.05	23.03	20.89	20.34	15.67	24.25	28.98	29.99	11.09	0.00
	重量平均 分子量 (Mw)[-]	68234	73439	76532	76536	74432	73611	72264	71854	54541	64681	78993	79982	59682	21708
	數量平均 分子量[-]	48832	51316	53453	54810	52932	51497	50928	50270	29409	43885	54362	54942	45874	18065
	分子量分 布(Mw/ Mn)[-]	1.40	1.43	1.43	1.40	1.41	1.43	1.42	1.43	1.85	1.47	1.45	1.46	1.30	1.20
光 阻 圖 案 形 成 性	開路缺陷 的有無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	無	無	無	無	有
	橋接缺陷 的有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	有	有	有	無

【0097】 由表 1 可知，根據包含由實施例 1~8 之共聚物而成之正型光阻的正型光阻組成物，得形成開路缺陷及橋接缺陷之產生受到抑制的光阻圖案。另一方面，由表 1 可知，包含由分子量未達 40000 之成分的比例超過 40% 之共聚物而成之正型光阻的比較例 1 及 6 之正型光阻組成物，無法抑制開路缺陷的產生。再者，由表 1 可知，包含由重量平均分子量未達 6.7×10^4 之共聚物而成之正型光阻的比較例 2 及 5 之正型光阻組成物，以及在包含由分

PO186156-TW(2018TWP3167)

子量超過 100000 之成分的比例超過 27%之共聚物而成之正型光阻的比較例 3 及 4 之正型光阻組成物，無法抑制橋接缺陷的產生。

【0098】 根據本發明之共聚物，可提供得抑制開路缺陷及橋接缺陷之產生的正型光阻。

【0099】 並且，根據本發明之正型光阻組成物，可形成開路缺陷及橋接缺陷之產生受到抑制的光阻圖案。

【符號說明】

【0100】 無。



201922809

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 共聚物及正型光阻組成物**【中文】**

本發明提供在使用作為正型光阻時得抑制開路缺陷及橋接缺陷之產生的共聚物。並且，本發明提供得形成開路缺陷及橋接缺陷之產生受到抑制之光阻圖案的正型光阻組成物。本發明之共聚物含有 α -烷基苯乙烯單元與 α -氯丙烯酸酯單元，其中重量平均分子量為 6.7×10^4 以上，分子量未達 40000 之成分的比例為 40% 以下，分子量超過 100000 之成分的比例為 27% 以下。而且，本發明之正型光阻組成物包含該共聚物與溶劑。

【指定代表圖】 無。**【代表圖之符號簡單說明】**

無。

【特徵化學式】

無。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種共聚物，其含有 α -烷基苯乙烯單元與 α -氯丙烯酸酯單元，

重量平均分子量為 6.7×10^4 以上，

分子量未達 40000 之成分的比例為 40% 以下，

分子量超過 100000 之成分的比例為 27% 以下。

【第2項】如請求項 1 所述之共聚物，其中分子量分布（重量平均分子量／數量平均分子量）為 1.45 以下。

【第3項】如請求項 1 所述之共聚物，其中該分子量未達 40000 之成分的比例為 15% 以上且 30% 以下。

【第4項】如請求項 2 所述之共聚物，其中該分子量未達 40000 之成分的比例為 15% 以上且 30% 以下。

【第5項】如請求項 1 至 4 之任一項所述之共聚物，其中分子量超過 100000 之成分的比例為 18% 以上。

【第6項】一種正型光阻組成物，其包含如請求項 1 至 5 之任一項所述之共聚物與溶劑。