

發明專利說明書

公告本

(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：93123523

※申請日期：93年08月05日

※IPC分類：G03F 7/004 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 丙烯酸酯系聚合物及敏輻射線系樹脂組成物
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) JSR 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

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 藤原考一
(英) FUJIWARA, KOUICHI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN
2. 姓名：(中) 山口宙志
(英) YAMAGUCHI, HIROSHI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN
3. 姓名：(中) 中村敦
(英) NAKAMURA, ATSUSHI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、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：

發明專利說明書

公告本

(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：93123523

※申請日期：93年08月05日

※IPC分類：G03F 7/004 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 丙烯酸酯系聚合物及敏輻射線系樹脂組成物
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) JSR 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

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 藤原考一
(英) FUJIWARA, KOUICHI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN
2. 姓名：(中) 山口宙志
(英) YAMAGUCHI, HIROSHI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN
3. 姓名：(中) 中村敦
(英) NAKAMURA, ATSUSHI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、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 ; 2003/08/05 ; 2003-286389 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於丙烯酸酯系聚合物及敏輻射線系樹脂組成物，特別是關於適合用於對使用 KrF 準分子雷射或 ArF 準分子雷射等遠紫外線、同步加速器放射線等之 X 線、如同電子束等之帶電粒子束之各種放射線等之精細加工為有用之化學增強型光阻之敏輻射線系樹脂組成物及可使用於此組成物之丙烯酸酯系聚合物。

【先前技術】

於代表積體電路元件製造之精細加工領域，為了得到更高的積體度，近來要求可使用 ArF 準分子雷射(波長 193nm)、F₂ 準分子雷射(波長 157nm)等之 200nm 程度以下水準的精細加工之微影技術，而適合經由如此的準分子雷射照射之敏輻射線系樹脂組成物，大多數提議可使用藉由具有酸解離性官能基之成分及經由放射線照射可產生酸的成分之酸產生劑產生化學增強效果之化學增強型敏輻射系組成物，例如其樹脂成份為以含有具有降冰片烷環衍生物之單體單元之特定構造為樹脂成份之光阻用高分子化合物為習知者(專利文獻 1、專利文獻 2)。

又，使用以分散性小的(甲基)丙烯酸及特定的單環己烷或二環庚烷碳內酯等之酯做為重複單元之(甲基)丙烯酸共聚物之光阻組成物為習知者(專利文獻 3)。

專利文獻 1：特開 2002-201232 號公報

(2)

專利文獻 2：特開 2002-145955 號公報

專利文獻 3：特開 2003-84436 號公報

但是於半導體領域中要求更高的積體度，故須要求光阻之敏輻射線系樹脂組成物具有更優異的解析度，又，同時隨著精細化的進行，顯像時所發生的微小缺陷成為裝置設計中的致命缺陷等事例經常可見。為了處理如此的狀況，當然得進行開發提高光阻之解析度及曝光量依賴性等製程安全界限，但是考慮到具有顯像時發生微小缺陷起因為構成成份之樹脂，因此提高對光阻溶劑的溶解性成為當務之急。目前認為一般所使用的丙烯酸酯系樹脂，對剛直的主鏈上之體積大的支鏈被接枝化之光阻所使用的溶劑具有極低的溶解性，再者隨著精細化，要求對製程條件的界限，特別是經由烘烤溫度之線寬變化少。

【發明內容】

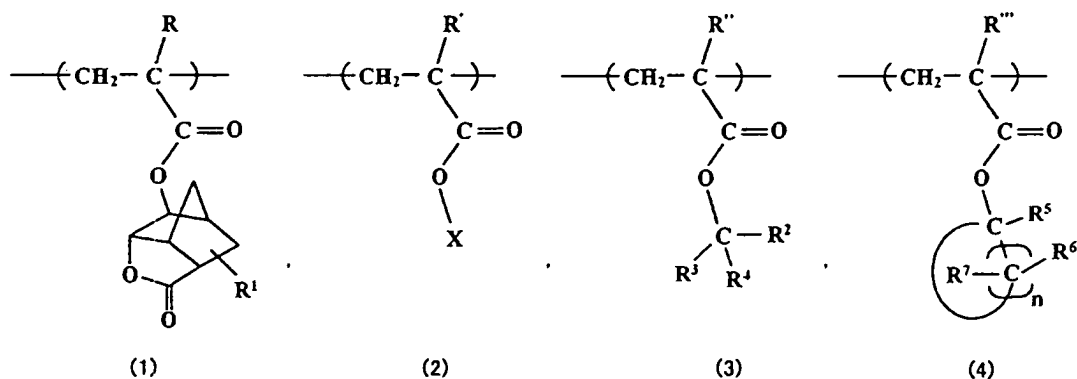
〔發明所欲解決之課題〕

所欲解決之課題係為藉由使用具有特定構造之丙烯酸酯系聚合物及其聚合物，而提供對放射線之透明度高，且靈敏度、解析度、乾蝕刻之抗變性、圖型形狀等之光阻的基本物理性優異，特別是對光阻溶劑之溶解性優異，烘烤溫度依賴性低，且降低顯像後的圖型線邊緣粗糙度之敏輻射線系樹脂組成物及可使用於此敏輻射線系樹脂組成物之丙烯酸酯系聚合物。

本發明的丙烯酸酯系聚合物之特徵為含有下述式(1)

(3)

所示之重複單元(i)及、式(2)所示之重複單元(ii)及、含有至少一種選自式(3)所示之重複單元與式(4)所示之重複單元之重複單元(iii)的含有酸解離性基之單元者。



上述式(1)至式(4)中，R、R'、R''及R'''各自表示氫原子、甲基、或三氟甲基，

R¹ 為氫原子、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀的烷基、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀的烷氧基、或碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀的氟化烷基，X 為僅由碳數 7~20 的碳原子及氫原子所成之多環型脂環族烴基，R² 及 R³ 為相互獨立之碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀的烷基，R⁴ 為碳數 4~20 的脂環族烴基，R⁵ 為碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀的烷基，R⁶ 及 R⁷ 為氫原子、或碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀的烷基，n 為 3~7 的整數。

特別是其特徵為重複單元(iii)為上述式(4)時，上述式(4)中，R⁵ 為甲基或乙基；R⁶ 及 R⁷ 為氫原子，及 n 為 4 或 5。

本發明的敏輻射線系樹脂組成物的特徵為使用上述丙

(4)

烯酸酯系聚合物為樹脂成份、及使其含有敏輻射線系酸產生劑所成者。

本發明之丙烯酸酯系聚合物因為含有式(1)所示之重複單元(i)及、支鏈含有僅由未含極性基碳及氫所成之多環型脂環族烴基之式(2)所示之重複單元(ii)及、含有具有式(3)所示之重複單元及/或式(4)所示之重複單元之重複單元(iii)的含酸解離性基之單元者，做為感應活性放射線，特別是 ArF 準分子雷射(波長 193nm)所代表的遠紫外線之化學增強型光阻，對放射線之透明度高，而且不僅是具有良好的靈敏度、解析度、乾蝕刻之抗變性、圖型形狀等光阻的基本物理性，第一、可降低顯像後的圖型線邊緣粗糙度，第二、可減少照射後的加熱處理(以下稱「PEB」)的依賴性。

[實施發明的最佳形態]

以下詳細說明關於本發明的實施形態。

式(1)所示之重複單元(i)之一部份的支鏈上具有來自內酯骨架之 5-氧-4-氧雜三環[4.2.1.0^{3,7}]壬烷之脂環族烴基，又此內酯骨架可被碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀烷基、烷氧基、或氟化烷基取代。

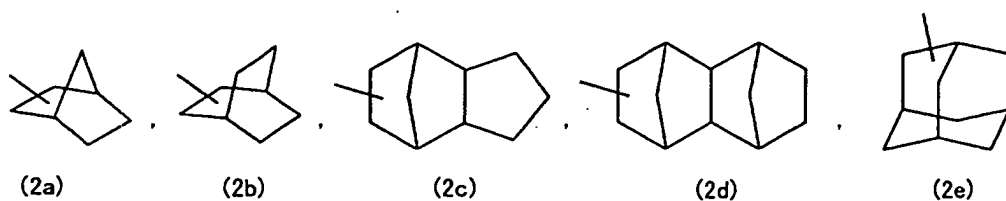
碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀烷基，可舉例如甲基、乙基、n-丙基、i-丙基、n-丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、t-丁基等，碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀烷氧基，可舉例如甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、i-丙氧基、n-丁氧基、

(5)

2-甲基丙氧基、1-甲基丙氧基、t-丁氧基等，碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀氟化烷基，可舉例如上述烷基的一部分或全部的氫被氟原子所取代之基。

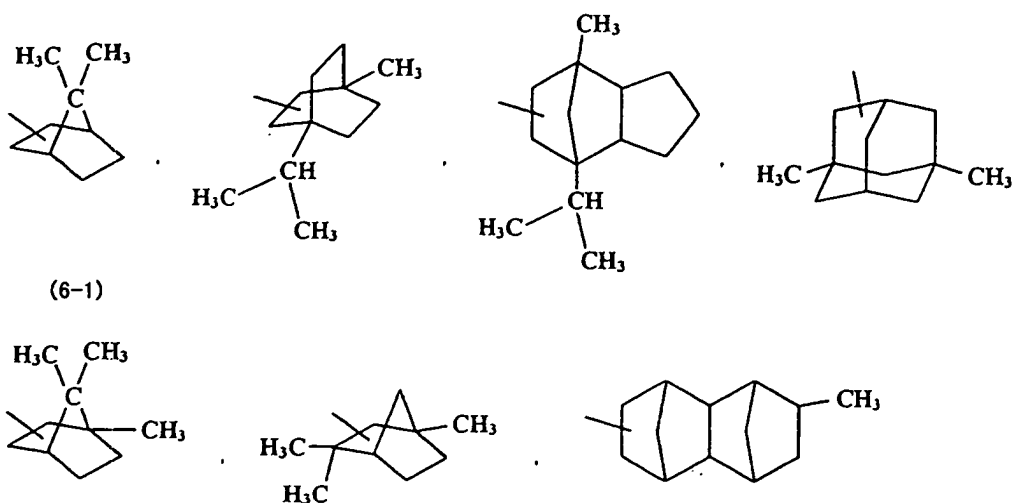
式(1)所示重複單元(i)中較佳之重複單元為支鏈上具有來自 5-氧-4-氧雜三環[4.2.1.0^{3,7}]壬烷之脂環族烴基。

式(2)所示之重複單元(ii)為支鏈上的一部分上具有僅由碳數 7~20 碳原子及氫原子所成之多環型脂環族烴基，較佳為支鏈上的一部分上具有僅由碳數 7~20 之不含極性基的碳原子及氫原子所成之多環型脂環族烴基，如此的多環型脂環族烴基可舉例如下述式中所示之二環[2.2.1]庚烷(2a)、二環[2.2.2]辛烷(2b)、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷(2c)、四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烷(2d)、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷(2e)等之來自環烷類之脂環族環所成之烴基。



此等來自環烷之脂環族環可具有取代基，可舉例如被 1 種以上或 1 個以上之甲基、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 1~4 直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基所取代之骨架等，此等為例如可用如下述之具體例所表示，但並不僅限於此等，又此等可單獨或混合 2 種以上使用。

(6)



式(3)及/或式(4)所示之重複單元(iii)為含有酸解離性基之重複單元。

R^2 及 R^3 可舉例如甲基、乙基、*n*-丙基、*i*-丙基、*n*-丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、*t*-丁基等。

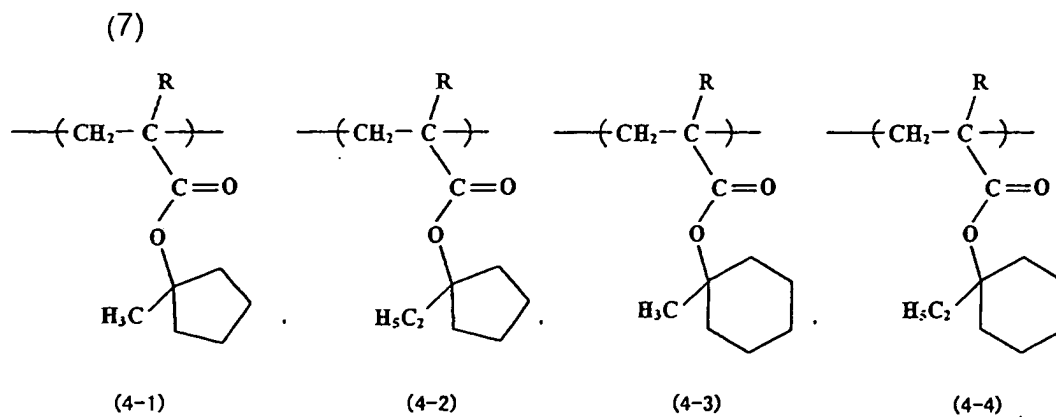
R^4 可舉例如環丁烷、環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、二環[2.2.1]庚烷、二環[2.2.2]辛烷、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烷、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷、或來自此等之衍生物之烴基。

R^5 可舉例如甲基、乙基、*n*-丙基、*i*-丙基、*n*-丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、*t*-丁基等。

R^6 可舉例如氫原子、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。

重複單元(iii)中以具有脂環族之酸解離性基為佳。

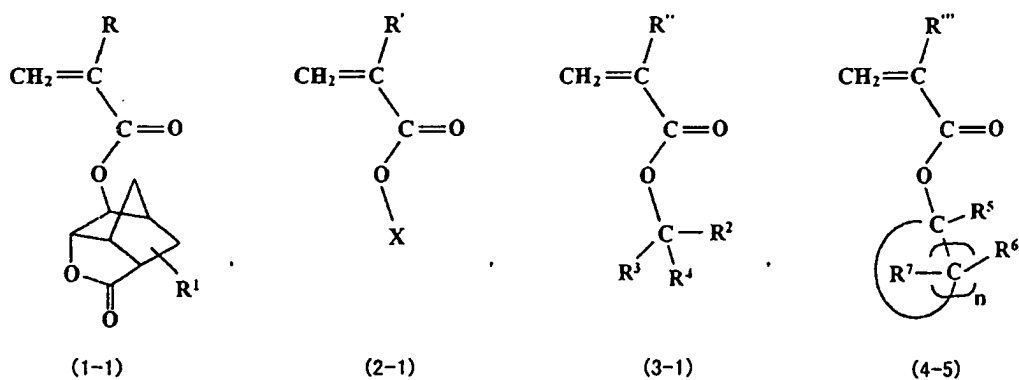
較佳之重複單元(iii)為如式(4)所示之重複單元，特別佳之重複單元(iii)可舉例如式(4-1)~式(4-4)。



R 表示氫原子、甲基、或三氟甲基。

式(4-1)~式(4-4)中若考慮本發明的重複單元的組合則以式(4-1)~式(4-2)為佳。

本發明之丙烯酸酯系聚合物為以由上述重複單元(i)、(ii)及含有(iii)之含有酸解離性基之單元所構成者為佳，生成此重複單元(i)、(ii)及(iii)所示之重複單元之單體，可列舉式(1-1)、式(2-1)、式(3-1)、式(4-5)各自所示之丙烯酸衍生物酯。



上式中之 R、R'、R''及 R'''、R¹~R⁶、X、n 與式(1)、式(2)、式(3)、式(4)中之 R、R¹~R⁶、X、n 相同。

本發明之丙烯酸酯系聚合物中之做為同時形成重複單

(8)

元 (iii) 及含有酸解離性基之重複單元的單體，可列舉以下之單體，再者(甲基)丙烯酸之標示為表示丙烯酸或甲基丙烯酸。

可列舉具有(甲基)丙烯酸 2-甲基金剛烷-2-基酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基金剛烷-2-基酯、(甲基)丙烯酸 2-n-丙基金剛烷-2-基酯、(甲基)丙烯酸 2-n-異丙基金剛烷-2-基酯、(甲基)丙烯酸 1-(金剛烷-1-基)-1-甲基乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基二環[2.2.1]庚-2-基酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基二環[2.2.1]庚-2-基酯、(甲基)丙烯酸 8-甲基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基酯、(甲基)丙烯酸 8-乙基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基酯、(甲基)丙烯酸 4-甲基四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二-2-基酯、(甲基)丙烯酸 4-乙基四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二-4-基酯、(甲基)丙烯酸 1-(四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二-4-基)-1-甲基乙基酯、(甲基)丙烯酸 1,1-雙環己基乙基酯等酸解離性基之單體。

本發明之丙烯酸酯系聚合物為以由上述重複單元(i)與重複單元(ii)及含有具有重複單元(iii)之含有酸解離性基之單元所構成者為佳，由上述重複單元(i)與重複單元(ii)，及重複單元(iii)所構成者特別佳。

其比例為相對於構成丙烯酸酯系聚合物之全部重複單元，該重複單元(i)為 20~70 莫耳%，較佳為 30~60 莫耳%；重複單元(ii)為 1~20 莫耳%，較佳為 3~15 莫耳%；含有含重複單元(iii)的酸解離性基之單元為 20~60 莫耳%，較佳為 30~50 莫耳%。

(9)

重複單元 (i) 之含有率未達 20 莫耳 % 時會有降低光阻之顯像性的傾向，超過 70 莫耳 % 則會有使解析度劣化及對降低對光阻溶劑的溶解性的傾向；重複單元 (ii) 之含有率未達 1 莫耳 % 則會有降低解析度的傾向，超過 20 莫耳 % 則會有使解析度劣化的傾向；又含有含重複單元 (iii) 之含有酸解離性基之單元的含有率未達 20 莫耳 % 時會有使解析度劣化的傾向，而超過 60 莫耳 % 則會有降低顯像性的傾向。

含有重複單元 (iii) 之含有酸解離性基之單元中，重複單元 (iii) 相對於構成丙烯酸酯系聚合物之全部重複單元以 10 莫耳 % 以爲佳。

本發明之丙烯酸酯系聚合物例如對應各重複單元之單體的混合物，可使用氫過氧化物類、二烷基過氧化物類、二醯基過氧化物類、偶氮基化合物等自由基聚合引發劑，根據需要於鏈轉移劑的存在下且於適當的溶劑中進行聚合所製造。

上述聚合所使用之溶劑，可舉例如環己烷、環庚烷、環辛烷、十氫萘、降冰片烷等之環烷類；醋酸乙酯、醋酸 n-丁基、醋酸 i-丁酯、丙酸甲酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯等飽和羧酸酯類； γ -丁內酯等烷內酯類；2-丁酮、2-庚酮、甲基異丁酮等烷酮類；環己酮等環烷酮類；2-丙醇、丙二醇單甲基醚等醇類等。

此等溶劑可單獨或混合 2 種以上使用。

又、上述聚合中之反應溫度一般爲 40~120°C，較佳

(10)

為 50~100℃，反應時間一般為 1~48 小時，較佳為 1~24 小時。

本發明之丙烯酸酯系聚合物，鹵素、金屬等雜質少為當然的事情，且殘留單體及低聚物成份於既定值以下，例如 HPLC 以 0.1 重量%為佳，因此可得到可做為不僅是可更加改善靈敏度、解析度、製程安定性、圖型形狀等之光阻，且液中之異物及靈敏度等不會隨時間改變之光阻使用之敏幅射線系組成物。

丙烯酸酯系聚合物之精製法可舉例如以下之方法，金屬等雜質之去除方法可列舉使用列塔電位 (zeta-potential) 過濾器吸附樹脂溶液中之金屬的方法及使用草酸及磺酸等酸性水溶液洗淨樹脂溶液使金屬成螯合狀態而去除之方法等；又，將殘留單體及低聚物成份去除至規定值以下之去除方法，有藉由水洗及組合適當的溶液以去除殘留單體及低聚物成份之液-液萃取法、僅萃取去除特定分子量以下者之超濾等之溶液狀態之精製方法及、藉由於丙烯酸酯系聚合物溶液中滴定不良溶劑使聚合物於不良溶劑中凝固而去除殘留單體之再沈澱法及過濾出來之聚合物淤漿用不良溶劑洗淨等之固體狀態之精製方法，又也可組合此等方法。上述之再沈澱法所使用之不良溶劑受到精製之丙烯酸酯系聚合物之物理性質所左右故一概無法列示，可選擇適當之不良溶劑。

丙烯酸酯系聚合物經由凝膠滲透色譜法 (GPC) 之聚苯乙烯換算重量平均分子量 (以下稱「 M_w 」) 一般為

(11)

1,000~300,000，較佳為2,000~200,000，更佳為3,000~100,000。此時，丙烯酸酯系聚合物的 M_w 未達1,000時會有降低其做為光阻的耐熱性的傾向，另一方面超過300,000則會有降低做為光阻之顯像性的傾向。

又，丙烯酸酯系聚合物的 M_w 與藉由凝膠滲透色譜法(GPC)之聚苯乙烯換算重量平均分子量(以下稱「 M_n 」)之比為(M_w/M_n)一般為1~5，較佳為1~3。

再者， M_w 及 M_n 為使用東曹(股)製之高速GPC裝置(型式「HLC-8120」)與東曹(股)製之GPC柱(商品名「G2000H_{xL}」:2個、商品名「G3000H_{xL}」:1個、商品名「G4000H_{xL}」:1個)，於流量1.0毫升/分、溶出溶劑之四氫呋喃、柱的溫度為40℃的分析條件下，以單分散聚苯乙烯為標準經由凝膠滲透色譜法(GPC)測試。

本發明中之丙烯酸酯聚合物可單獨或混合2種以上使用。

又，此丙烯酸酯系聚合物為鹼不溶性或鹼難溶性，但經酸作用成為鹼易溶性，因此適合做為使用於敏輻射線系樹脂組成物之含酸解離性基之樹脂。

上述丙烯酸酯系聚合物可做為含酸解離性基之樹脂使用，藉由與經放射線照射會產生酸之成份的酸產生劑組合而得到敏輻射線系樹脂組成物。

酸產生劑可列舉銻鹽及碘鎗鹽等鎗鹽、有機鹵化合物、二碓類及疊氮甲烷碼類等碼化合物。

做為酸產生劑較佳者可列舉如三苯基銻三氟甲烷磺酸

(12)

鹽、三苯基銻九氟-n-丁烷磺酸鹽、三苯基銻全氟-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^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基)-1,1-二氟乙烷磺酸鹽、三苯基銻 N,N'-二(九氟-n-丁烷磺醯基)亞胺酸鹽、三苯基銻茨烷磺酸鹽等三苯基銻鹽化合物；

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^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基)-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-丁烷磺醯基)亞胺酸鹽、4-環己基苯基二苯基銻茨烷磺酸鹽等 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^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基)-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-丁烷磺醯基)亞胺酸鹽、4-t-丁基苯基二苯基銻茨烷磺酸鹽等 4-t-丁基苯基二苯基銻鹽化合物；

三(4-丁基苯基)銻三氟甲烷磺酸鹽、三(4-丁基苯基)銻九氟-n-丁烷磺酸鹽、三(4-丁基苯基)銻全氟-n-辛烷磺

(13)

酸鹽、三(4-丁基苯基)鎢-2-二環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四
 氟乙烷磺酸鹽、三(4-丁基苯基)鎢 2-(3-四環
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基)-1,1-二氟乙烷磺酸鹽、三(4-
 丁基苯基)鎢 N,N'-雙(九氟-n-丁烷磺醯基)亞胺酸鹽、三(4-
 丁基苯基)鎢 茨烷磺酸鹽等三(4-丁基苯基)鎢鹽化合物；

二苯基碘鎢三氟甲烷磺酸鹽、二苯基碘鎢九氟-n-丁
 烷磺酸鹽、二苯基碘鎢全氟-n-辛烷磺酸鹽、二苯基碘鎢-
 2-二環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、二苯基碘
 鎢 2-(3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基)-1,1-二氟乙烷磺酸
 鹽、二苯基碘鎢 N,N'-雙(九氟-n-丁烷磺醯基)亞胺酸鹽、
 二苯基碘鎢 茨烷磺酸鹽等二苯基碘鎢鹽化合物；

雙(4-t-丁基苯基)碘鎢三氟甲烷磺酸鹽、雙(4-t-丁基
 苯基)碘鎢九氟-n-丁烷磺酸鹽、雙(4-t-丁基苯基)碘鎢全
 氟-n-辛烷磺酸鹽、雙(4-t-丁基苯基)碘鎢-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)碘鎢
 2-(3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基)-1,1-二氟乙烷磺酸
 鹽、雙(4-t-丁基苯基)碘鎢 N,N'-雙(九氟-n-丁烷磺醯基)
 亞胺酸鹽、雙(4-t-丁基苯基)碘鎢 茨烷磺酸鹽等三苯基鎢
 鹽化合物；

1-(4-n-丁氧基萘-1-基)四氫化硫苯鎢三氟甲烷磺酸
 鹽、1-(4-n-丁氧基萘-1-基)四氫化硫苯鎢九氟-n-丁烷磺酸
 鹽、1-(4-n-丁氧基萘-1-基)四氫化硫苯鎢全氟-n-辛烷磺酸
 鹽、1-(4-n-丁氧基萘-1-基)四氫化硫苯鎢 -2-二環[2.2.1]
 庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-(4-n-丁氧基萘-1-基)

(14)

四氫化硫苯鎘 2-(3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基)-1,1-二氟乙烷磺酸鹽、1-(4-n-丁氧基萘-1-基)四氫化硫苯鎘 N,N'-雙(九氟-n-丁烷磺醯基)亞胺酸鹽、1-(4-n-丁氧基萘-1-基)四氫化硫苯鎘 苈烷磺酸鹽等 1-(4-n-丁氧基萘-1-基)四氫化硫苯鎘鹽化合物；

1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫化硫苯鎘 三氟甲烷磺酸鹽、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫化硫苯鎘 九氟-n-丁烷磺酸鹽、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫化硫苯鎘 全氟-n-辛烷磺酸鹽、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫化硫苯鎘-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-羥苯基)四氫化硫苯鎘 2-(3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基)-1,1-二氟乙烷磺酸鹽、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫化硫苯鎘 N,N'-雙(九氟-n-丁烷磺醯基)亞胺酸鹽、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫化硫苯鎘 苈烷磺酸鹽等 1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫化硫苯鎘鹽化合物；

N-(三氟甲烷磺醯氧基)琥珀銑醇亞胺、N-(九氟-n-丁烷磺醯氧基)琥珀銑醇亞胺、N-(全氟-n-辛烷磺醯氧基)琥珀銑醇亞胺、N-(2-二環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺醯氧基)琥珀銑醇亞胺、N-(2-(3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基)-1,1-二氟乙烷磺醯氧基)琥珀銑醇亞胺、N-(苈烷磺醯氧基)琥珀銑醇亞胺等琥珀銑醇亞胺類化合物；

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-丁烷磺醯氧基)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-

(15)

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^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基)-1,1-二氟乙烷磺醯氧基)二環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基亞胺、N-(苄烷磺醯氧基)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。

本發明中之酸產生劑可單獨或混合 2 種以上使用，酸產生劑的使用量以確保做為光阻的靈敏度及顯像性等觀點來看，相對於丙烯酸酯聚合物 100 重量份一般為 0.1~30 重量份，較佳為 0.1~20 重量份，此時酸產生劑的使用量若未達 0.1 重量份，則會有降低靈敏度及顯像性的傾向，另一方面若超過 30 重量份，則會有降低對放射線的透明性及很難得到矩形的光阻圖形的傾向。

本發明之敏輻射線系樹脂組成物中可根據需要加入具有酸擴散控制劑、酸解離性基之脂環族添加劑、不具酸解離性基之脂環族添加劑、界面活性劑、增感劑等各種添加劑。

上述酸擴散控制劑可控制經照射由酸產生劑所產生的酸於光阻外膜中的擴散現象，且具有抑制於非照射區域中之不佳化學反應作用的成份。

藉由加入如此的酸擴散控制劑可提昇所得到之敏輻射線系樹脂組成物的貯存安定性、更提昇做為光阻的解析度，同時可抑制因為從照射至顯像處理之時間延遲(PED)變動所產生的光阻圖型的線寬變化，而得到製程安定性極

(16)

優異之組成物。

上述之酸擴散控制劑，以經由光阻的形成步驟及加熱處理後鹼性不會變化之含氮有機化合物為佳。

如此的含氮有機化合物可列舉「3級胺化合物」、「含醯胺基化合物」、「4級氫氧化銨化合物」、「含氮雜環化合物」等。

「3級胺化合物」可舉例如三乙胺、三-n-丙胺、三-n-丁胺、三-n-戊胺、三-n-己胺、三-n-庚胺、三-n-辛胺、三-n-壬胺、三-n-癸胺、環己基二甲胺、二環己基甲胺、三環己胺等之三(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、二苯胺、三苯胺、萘胺等之芳香族胺類；三乙醇胺、二乙醇苯胺等之烷醇胺類；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、1,3-二[1-(4-胺苯基)-1-甲基乙基]苯四伸甲基二胺、2,2-二(4-胺苯基)丙烷、2-(3-胺苯基)-2-(4-胺苯基)丙烷、2-(4-胺苯基)-2-(3-羥基苯基)丙烷、2-(4-胺苯基)-2-(4-羥基苯基)丙烷、1,4-二[1-(4-胺苯基)-1-甲基乙基]苯、1,3-二[1-(4-胺苯基)-1-甲基乙基]苯、二(2-二甲基胺乙基)醚、二(2-二乙基胺乙基)醚等。

「含醯胺基化合物」可舉例如 N-t-丁氧基羰基二-n-辛胺、N-t-丁氧基羰基-n-壬胺、N-t-丁氧基羰基-n-癸胺、N-t-丁氧基羰基二環己胺、N-t-丁氧基羰基-1-金剛烷胺、

(17)

N-t-丁氧基羰基-N-甲基-1-金剛烷胺、N,N-二-t-丁氧基羰基-1-金剛烷胺、N,N-二-t-丁氧基羰基-N-甲基-1-金剛烷胺、N-t-丁氧基羰基-4,4'-二胺二苯基甲烷、N,N'-二-t-丁氧基羰基六伸甲基二胺、N,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-1,7-二胺庚烷、N,N'-二-t-丁氧基羰基-1,8-二胺辛烷、N,N'-二-t-丁氧基羰基-1,9-二胺壬烷、N,N'-二-t-丁氧基羰基-1,10-二胺癸烷、N,N'-二-t-丁氧基羰基-1,12-二胺十二烷、N,N'-二-t-丁氧基羰基-4,4'-二胺二苯基甲烷、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、N-t-丁氧基羰基-吡咯烷、N-t-丁氧基羰基-哌啶、N-t-丁氧基羰基-4-羥基-哌啶、N-t-丁氧基羰基-嗎啉等含有 N-t-丁氧基羰基之胺化合物以外，還有甲醯胺、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、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等。

「4 級氫氧化銨化合物」可舉例如四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四-n-丙基氫氧化銨、四-n-丁基氫氧化銨等。

「含氮雜環化合物」可舉例如咪唑、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、菸鹼、菸鹼酸、菸鹼酸胺、喹啉、4-

(18)

羥基喹啉、8-羥基喹啉、吡啶等之吡啶類；哌嗪、1-(2-羥乙基)哌嗪等哌嗪類以外，還有吡嗪、吡啶、噻嗪、喹沙啉(quinozalin)、嘌呤、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、1,4-二氮二環[2.2.2]辛烷等。

上述含氮雜環化合物中以3級胺化合物、含鹽胺基化合物、含氮雜環化合物為佳，又含鹽胺基化合物中則以含有N-t-丁氧羰基之胺化合物為佳，含氮雜環化合物中則以咪啶類為佳。

上述酸擴散控制劑可單獨或混合2種以上使用，酸擴散控制劑的調配量相對於丙烯酸酯系聚合物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5重量份以下，此時酸擴散控制劑調配量超過5重量份則會有降低光阻的靈敏度及放射線照射部的顯像性的傾向，再者，酸擴散控制劑的調配量未達0.001重量份，則取決於產程條件有可能降低光阻之圖型形狀及尺寸真實度。

又，具有酸解離性基之脂環族添加劑、或不具酸解離性基之脂環族添加劑為可進一步改善乾蝕刻抗變性、圖型形狀、基板等黏著等的作用之成份。

如此的脂環族添加劑可舉例如1-金剛烷羧酸t-丁酯、1-金剛烷羧酸t-丁氧羰基甲酯、1-金剛烷羧酸 α 丁內酯、1,3-金剛烷二羧酸二-t-丁酯、1-金剛烷醋酸t-丁酯、1-金剛烷醋酸t-丁氧羰基甲酯、1,3-金剛烷二醋酸二-t-丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(金剛烷羧基氧基)己烷等金剛烷衍

(19)

生物類；脫氧膽酸 t-丁酯、脫氧膽酸 t-丁氧羰基甲酯、脫氧膽酸 2-乙氧乙酯、脫氧膽酸 2-環己基氧基乙酯、脫氧膽酸 3-氧環己酯、脫氧膽酸四氫化吡喃酯、脫氧膽酸甲羥戊內酯等之脫氧膽酸酯類；石膽酸 t-丁酯、石膽酸 t-丁氧羰基甲酯、石膽酸 2-乙氧乙酯、石膽酸 2-環己基氧基乙酯、石膽酸 3-氧環己酯、石膽酸四氫化吡喃酯、石膽酸甲羥戊內酯等石膽酸酯類；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-丁酯等烷羧酸酯類等。

此等脂環族添加劑可單獨或混合 2 種以上使用，脂環族添加劑的調配量相對於丙烯酸酯系聚合物之 100 重量份一般為 50 重量份以下，較佳為 30 重量份以下，此時若脂環族添加劑的調配量超過 50 重量份則會有降低光阻之耐熱性。

做為添加劑之界面活性劑顯示有改良塗佈性、線條、顯像性等作用。

如此界面活性劑可舉例如聚環氧乙烷月桂基醚、聚環氧乙烷硬脂醯醚、聚環氧乙烷油烯基醚、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界面活性劑以外，還有以下商品名之 KP341(信越化學工業(股)製)、polyflow No.75, 同產品之 No.95(共榮社化學(股)製)、EPTOP EF301, 同產品之 EF303, 同產品之 EF352(TOHKEN PRODUCTS(股)製)、MEGAFACE F171,同

(20)

產品之 F173(大日本 INK 化學工業(株)製)、FLUORAD FC430, 同產品之 FC431(住友 3M(股)製)、ASAHIGUARD AG710, SUFURON S-382, 同產品之 SC-101, 同產品之 SC-102, 同產品之 SC-103, 同產品之 SC-104, 同產品之 SC-105, 同產品之 SC-106(旭玻璃(股)製)等。

此等界面活性劑可單獨或混合 2 種以上使用, 界面活性劑的調配量相對於丙烯酸酯系聚合物 100 重量份一般為 2 重量份以下。

又, 做為添加劑之增感劑因為可吸收放射線且傳達此能量給酸產生劑, 因而顯示出有增加酸生成量的作用, 具有提昇敏輻射線系樹脂組成物外觀靈敏度的效果。

如此的增感劑可舉例如吡啶類、二苯甲酮類、玫瑰紅瓊脂類、蔥類、苯酚類等。

如此的增感劑可單獨或混合 2 種以上使用, 增感劑的調配量為相對於丙烯酸酯系聚合物之 100 重量份以 50 重量份以下為佳。

除上述以外之尚可列舉的添加劑為光暈抑制劑、黏接助劑、保存安定化劑、消泡劑等。

本發明之敏輻射線系樹脂組成物一般被使用時, 溶解於溶劑後使用如孔徑為 $0.2 \mu\text{m}$ 程度的過濾器過濾, 調製成全固形分濃度一般為 3~50%, 較佳為 5~25 重量%之組成物溶液。

調製上述組成物溶液所使用的溶劑可舉例如 2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、等直鏈狀或支鏈狀之酮

(21)

類：環戊酮、環己酮等環狀之酮類；乙酸丙二醇單甲基醚酯、乙酸丙二醇單乙基醚酯等乙酸丙二醇單烷基醚酯類；2-羥基丙酸甲基酯、2-羥基丙酸乙基酯等2-羥基丙酸烷酯類；3-甲氧丙酸甲酯、3-甲氧丙酸乙酯、3-乙氧丙酸甲酯、3-乙氧丙酸乙酯等3-烷氧丙酸烷酯類以外，

還有乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、乙酸乙二醇單甲基醚酯、乙酸乙二醇單乙基醚酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、醋酸 n-丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁內酯等。

此等溶劑可單獨或混合2種以上使用，至少含有一種選自乙酸丙二醇單甲基酸酯、丙二醇單甲基醚、2-庚酮、環己酮、 γ -丁內酯、2-羥基丙酸乙酯、3-乙氧丙酸乙酯為佳，但環己酮從溶解性觀點看為有效溶劑，但從其毒性看則儘可能避開使用為佳。

本發明之敏輻射線系樹脂組成物特別適合做為化學增強型光阻，特別適合做為可降低顯像後之圖型的線邊緣粗糙度之正型光阻。

於化學增強型光阻，經由放射線照射由酸產生劑產生酸的作用，解離樹脂中之酸解離性基而產生羧基，其結果光阻照射部對顯像液的溶解度變高，該照射部經由顯像液溶解、去除後得到正型光阻圖型。

由本發明之敏輻射線系樹脂組成物形成光阻圖型時，將組成物溶液經由旋轉塗佈、流延塗佈、輥軋塗佈等適當

(22)

塗佈方式，例如經由塗佈於被覆有矽晶圓、鋁之晶圓 (wafer) 等的基板上形成光阻外膜，視情況進行預先加熱處理 (以下稱「PB」) 後，照射該光阻以至於使其形成所希望的光阻圖形，此時所使用的放射線可適當選擇使用例如 KrF 準分子雷射 (波長 248nm)、ArF 準分子雷射 (波長 193nm)、F₂ 準分子雷射 (波長 157nm)、EUV (極紫外線、波長 13nm 等) 等之遠紫外線、電子束等之帶電粒子束、同步加速器放射線等之 X 線等，此等中以遠紫外線、電子束為佳，又，照射量等之照射條件則根據敏輻射線系樹脂組成物之調配組成、各添加劑的種類等做適當的選擇。

本發明為了形成安定的高精密度之精密圖型，進行 PEB 為佳，經由此 PEB 順利進行解離丙烯酸酯聚合物中之酸解離性有機基，PEB 的加熱條件為視敏輻射線系樹脂組成物的調配組成而不同，但一般為 30~200℃，較佳為 50~170℃。

本發明為了發揮敏輻射線系樹脂組成物的最大潛在能力，例如特公平 6-12452 號公報等所揭示，可於所使用的基板上先形成有機系或無機系的防止反射膜，又為了抑制環境大氣中所含有的鹼性雜質等的影響，例如特開平 5-188598 號公報等所揭示，可於光阻外膜上設置保護膜，或者可併用此等之技術。

接著，已照射之光阻外膜使用鹼顯像液顯像，形成所希望之光阻圖型。

上述鹼顯像液，以溶有四甲基氫氧化銨之鹼性水溶液

(23)

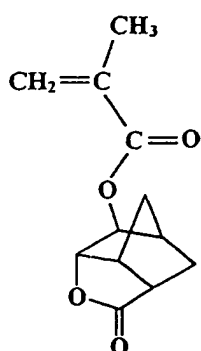
為佳。

上述鹼性水溶液的濃度一般為 10 重量%以下，此時鹼性水溶液的濃度超過 10 重量%則可能使非照射部也溶解於顯像液，較為不佳。

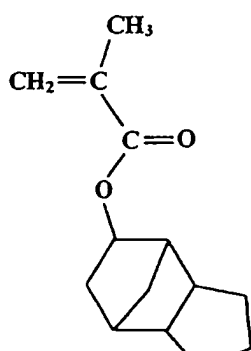
又，上述鹼性水溶液中可添加適量的界面活性劑等，再者，用鹼顯像液顯像後，一般以水洗淨後乾燥。

【實施方式】

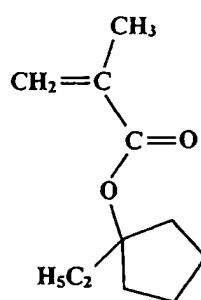
實施例 1



(5-1)



(5-2)



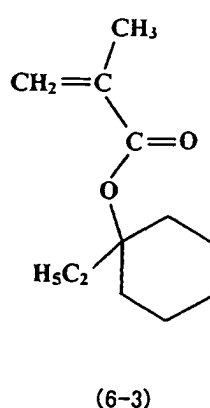
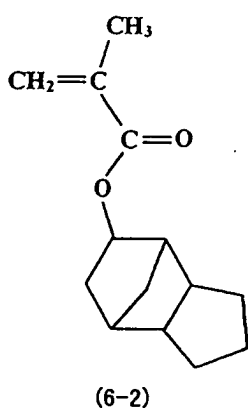
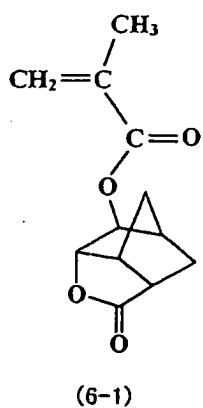
(5-3)

化合物(5-1)53.93g(50 莫耳%)、化合物(5-2)10.69g(10 莫耳%)、化合物(5-3)35.38g(40 莫耳%)溶解於 200g 之 2-丁酮中，再準備好加入二甲基 2,2'-偶氮基二(2-甲基丙酸酯)5.58g 之單體溶液，裝有 100g 之 2-丁酮之 1000ml 的三口的燒瓶中進行 30 分鐘的氮氣淨化，氮氣淨化後，攪拌反應鍋的同時進行 80°C 加熱，使用滴定漏斗用 3 小時時間滴定預先準備之上述單體溶液，將滴定開始定為聚合

(24)

開始時間，進行 6 小時的聚合反應，聚合結束後經由水冷卻將聚合溶液冷卻至 30°C 以下，放入 2000g 的甲醇中，過濾所析出的白色粉末，過濾出的白色粉末再次放入 400g 甲醇中於淤漿上洗淨後過濾，50°C 下進行 17 小時的乾燥得到白色粉末聚合物 (72g、產率 72%)。此聚合物的 M_w 為 7,400， ^{13}C -NMR 分析的結果，化合物 (5-1)、化合物 (5-2)、化合物 (5-3) 所示的重複單元之各重複單元的含有率為 52.2:8.6:39.2(莫耳%)之共聚物，此聚合物定為丙烯酸酯系聚合物 (A-1)。

實施例 2

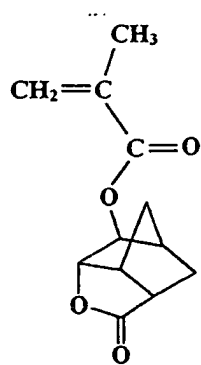


化合物 (6-1) 52.50g (50 莫耳%)、化合物 (6-2) 10.41g (10 莫耳%)、化合物 (6-3) 37.09g (40 莫耳%) 溶解於 200g 之 2-丁酮中，再準備好加入二甲基 2,2'-偶氮基二(2-甲基丙酸酯) 5.44g 之單體溶液，裝有 100g 之 2-丁酮之 1000ml 的三口的燒瓶中進行 30 分鐘的氮氣淨化，氮氣淨化後，攪

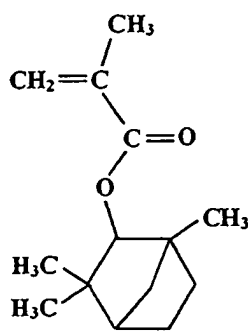
(25)

拌反應鍋的同時進行 80°C 加熱，使用滴定漏斗用 3 小時時間滴定預先準備之上述單體溶液，將滴定開始定為聚合開始時間，進行 6 小時的聚合反應，聚合結束後經由水冷卻將聚合溶液冷卻至 30°C 以下，放入 2000g 的甲醇中，過濾所析出的白色粉末，過濾出的白色粉末再次放入 400g 甲醇中於淤漿上洗淨後過濾，50°C 下進行 17 小時的乾燥得到白色粉末聚合物 (74g、產率 74%)。此聚合物的 M_w 為 6,900， ^{13}C -NMR 分析的結果，化合物 (6-1)、化合物 (6-2)、化合物 (6-3) 所示的重複單元之各重複單元的含有率為 53.0:9.8:37.2(莫耳%)之共聚物，此聚合物定為丙烯酸酯系聚合物 (A-2)。

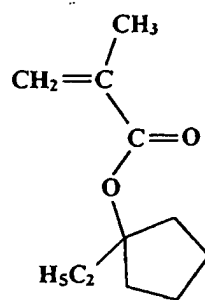
實施例 3



(7-1)



(7-2)



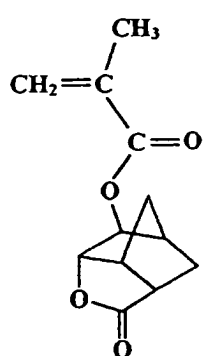
(7-3)

化合物 (7-1) 53.88g (50 莫耳%)、化合物 (7-2) 10.78g (10 莫耳%)、化合物 (7-3) 35.34g (40 莫耳%) 溶解於 200g 之 2-丁酮中，再準備好加入二甲基 2,2'-偶氮基二(2-甲基丙酸酯) 5.88g 之單體溶液，裝有 100g 之 2-丁酮之 1000ml 的

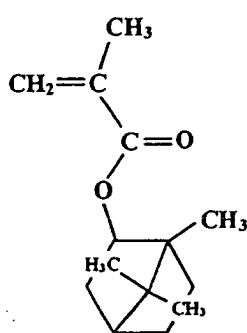
(26)

三口的燒瓶中進行 30 分鐘的氮氣淨化，氮氣淨化後，攪拌反應鍋的同時進行 80°C 加熱，使用滴定漏斗用 3 小時時間滴定預先準備之上述單體溶液，將滴定開始定為聚合開始時間，進行 6 小時的聚合反應，聚合結束後經由水冷卻將聚合溶液冷卻至 30°C 以下，放入 2000g 的甲醇中，過濾所析出的白色粉末，過濾出的白色粉末再次放入 400g 甲醇中於淤漿上洗淨後過濾，50°C 下進行 17 小時的乾燥得到白色粉末聚合物 (72g、產率 72%)。此聚合物的 M_w 為 7,100， ^{13}C -NMR 分析的結果，化合物 (7-1)、化合物 (7-2)、化合物 (7-3) 所示的重複單元之各重複單元的含有率為 52.6:8.2:39.2 (莫耳%) 之共聚物，此聚合物定為丙烯酸酯系聚合物 (A-3)。

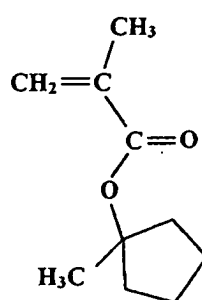
實施例 4



(8-1)



(8-2)



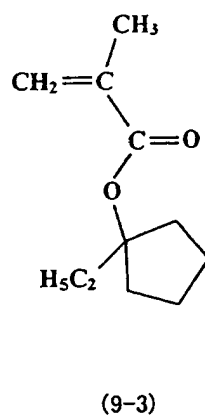
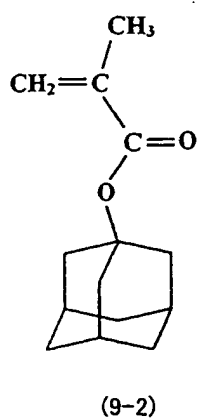
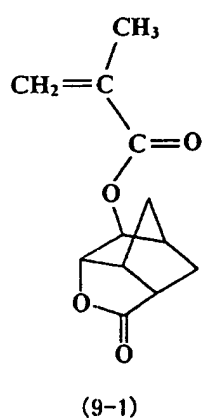
(8-3)

化合物 (8-1) 49.84g (45 莫耳%)、化合物 (8-2) 16.62g (15 莫耳%)、化合物 (8-3) 33.45g (40 莫耳%) 溶解於 200g 之 2-

(27)

丁酮中，再準備好加入二甲基 2,2'-偶氮基二(2-甲基丙酸酯) 5.73 g 之單體溶液，裝有 100 g 之 2-丁酮之 1000 ml 的三口的燒瓶中進行 30 分鐘的氮氣淨化，氮氣淨化後，攪拌反應鍋的同時進行 80°C 加熱，使用滴定漏斗用 3 小時時間滴定預先準備之上述單體溶液，將滴定開始定為聚合開始時間，進行 6 小時的聚合反應，聚合結束後經由水冷卻將聚合溶液冷卻至 30°C 以下，放入 2000 g 的甲醇中，過濾所析出的白色粉末，過濾出的白色粉末再次放入 400 g 甲醇中於淤漿上洗淨後過濾，50°C 下進行 17 小時的乾燥得到白色粉末聚合物 (68 g、產率 68%)。此聚合物的 M_w 為 6,200， ^{13}C -NMR 分析的結果，化合物 (8-1)、化合物 (8-2)、化合物 (8-3) 所示的重複單元之各重複單元的含有率為 46.4:12.8:40.8 (莫耳%) 之共聚物，此聚合物定為丙烯酸酯系聚合物 (A-4)。

實施例 5

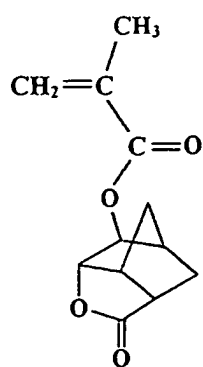


(28)

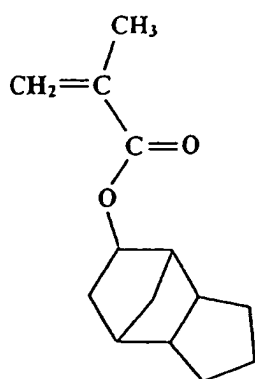
化合物(9-1)53.94g(50 莫耳%)、化合物(9-2)10.69g(10 莫耳%)、化合物(9-3)35.37g(40 莫耳%)溶解於 200g 之 2-丁酮中，再準備好加入二甲基 2,2'-偶氮基二(2-甲基丙酸酯)4.74g 之單體溶液，裝有 100g 之 2-丁酮之 1000ml 的三口的燒瓶中進行 30 分鐘的氮氣淨化，氮氣淨化後，攪拌反應鍋的同時進行 80°C 加熱，使用滴定漏斗用 3 小時時間滴定預先準備之上述單體溶液，將滴定開始定為聚合開始時間，進行 6 小時的聚合反應，聚合結束後經由水冷卻將聚合溶液冷卻至 30°C 以下，放入 2000g 的甲醇中，過濾所析出的白色粉末，過濾出的白色粉末再次放入 400g 甲醇中於淤漿上洗淨後過濾，50°C 下進行 17 小時的乾燥得到白色粉末聚合物(73g、產率 73%)。此聚合物的 Mw 為 7,200，¹³C-NMR 分析的結果，化合物(9-1)、化合物(9-2)、化合物(9-3)所示的重複單元之各重複單元的含有率為 53.0:8.5:38.5(莫耳%)之共聚物，此聚合物定為丙烯酸酯系聚合物(A-5)。

實施例 6

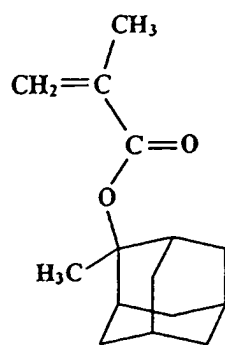
(29)



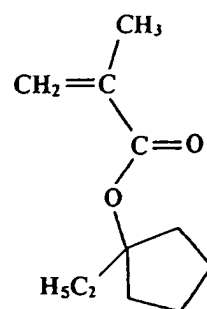
(10-1)



(10-2)



(10-3)

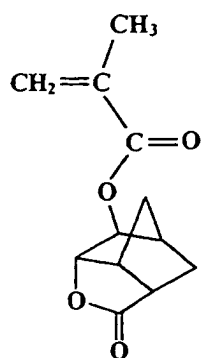


(10-4)

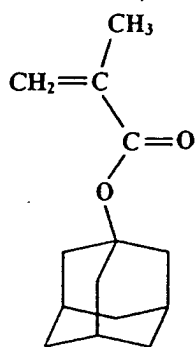
化合物 (10-1) 50.72g (50 莫耳%)、化合物 (10-2) 10.06g (10 莫耳%)、化合物 (10-3) 26.74g (25 莫耳%)、化合物 (10-4) 12.48g (15 莫耳%) 溶解於 200g 之 2-丁酮中，再準備好加入二甲基 2,2'-偶氮基二(2-甲基丙酸酯) 6.30g 之單體溶液，裝有 100g 之 2-丁酮之 1000ml 的三口的燒瓶中進行 30 分鐘的氮氣淨化，氮氣淨化後，攪拌反應鍋的同時進行 80°C 加熱，使用滴定漏斗用 3 小時時間滴定預先準備之上述單體溶液，將滴定開始定為聚合開始時間，進行 6 小時的聚合反應，聚合結束後經由水冷卻將聚合溶液冷卻至 30°C 以下，放入 2000g 的甲醇中，過濾所析出的白色粉末，過濾出的白色粉末再次放入 400g 甲醇中於淤漿上洗淨後過濾，50°C 下進行 17 小時的乾燥得到白色粉末聚合物 (76g、產率 76%)。此聚合物的 M_w 為 5,800， ^{13}C -NMR 分析的結果，化合物 (10-1)、化合物 (10-2)、化合物 (10-3)、化合物 (10-4) 所示的重複單元之各重複單元的含有率為 53.2:9.8:22.5:14.5 (莫耳%) 之共聚物，此聚合物定為丙烯酸酯系聚合物 (A-6)。

(30)

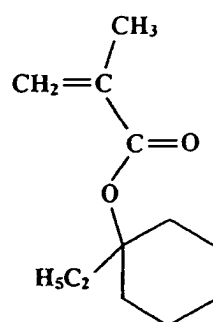
實施例 7



(11-1)



(11-2)



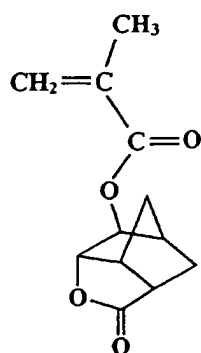
(11-3)

化合物 (11-1) 52.51g (50 莫耳%)、化合物 (11-2) 10.41g (10 莫耳%)、化合物 (11-3) 37.09g (40 莫耳%) 溶解於 200g 之 2-丁酮中，再準備好加入二甲基 2,2'-偶氮基二(2-甲基丙酸酯) 5.58g 之單體溶液，裝有 100g 之 2-丁酮之 1000ml 的三口的燒瓶中進行 30 分鐘的氮氣淨化，氮氣淨化後，攪拌反應鍋的同時進行 80°C 加熱，使用滴定漏斗用 3 小時時間滴定預先準備之上述單體溶液，將滴定開始定為聚合開始時間，進行 6 小時的聚合反應，聚合結束後經由水冷卻將聚合溶液冷卻至 30°C 以下，放入 2000g 的甲醇中，過濾所析出的白色粉末，過濾出的白色粉末再次放入 400g 甲醇中於淤漿上洗淨後過濾，50°C 下進行 17 小時的乾燥得到白色粉末聚合物 (80g、產率 80%)。此聚合物的 M_w 為 8,500， ^{13}C -NMR 分析的結果，化合物 (11-1)、化合物 (11-2)、化合物 (11-3) 所示的重複單元之各重

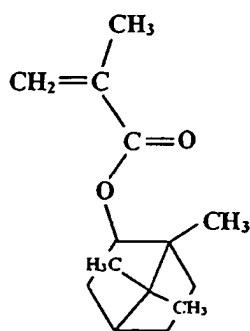
(31)

複單元的含有率為 53.2:8.6:38.2(莫耳%)之共聚物，此聚合物定為丙烯酸酯系聚合物(A-7)。

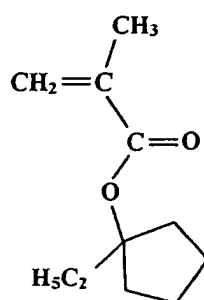
實施例 8



(12-1)



(12-2)



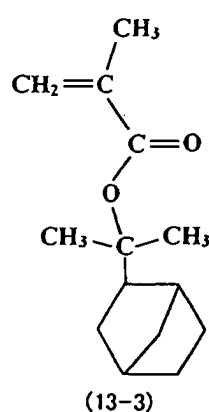
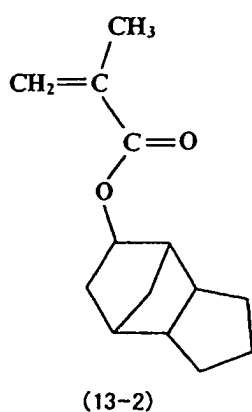
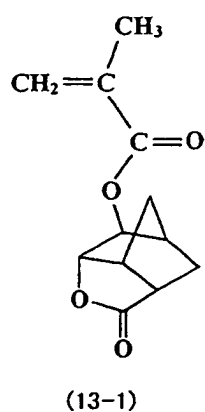
(12-3)

化合物(12-1)53.94g(50 莫耳%)、化合物(12-2)10.69g(10 莫耳%)、化合物(12-3)35.37g(40 莫耳%)溶解於 200g 之 2-丁酮中，再準備好加入二甲基 2,2'-偶氮基二(2-甲基丙酸酯)5.62g 之單體溶液，裝有 100g 之 2-丁酮之 1000ml 的三口的燒瓶中進行 30 分鐘的氮氣淨化，氮氣淨化後，攪拌反應鍋的同時進行 80℃ 加熱，使用滴定漏斗用 3 小時時間滴定預先準備之上述單體溶液，將滴定開始定為聚合開始時間，進行 6 小時的聚合反應，聚合結束後經由水冷卻將聚合溶液冷卻至 30℃ 以下，放入 2000g 的甲醇中，過濾所析出的白色粉末，過濾出的白色粉末再次放入 400g 甲醇中於淤漿上洗淨後過濾，50℃ 下進行 17 小時的乾燥得到白色粉末聚合物(77g、產率 77%)。此聚合

(32)

物的 M_w 為 8,400, ^{13}C -NMR 分析的結果, 化合物 (12-1)、化合物 (12-2)、化合物 (12-3) 所示的重複單元之各重複單元的含有率為 50.8:9.5:39.7(莫耳%)之共聚物, 此聚合物定為丙烯酸酯系聚合物 (A-8)。

實施例 9

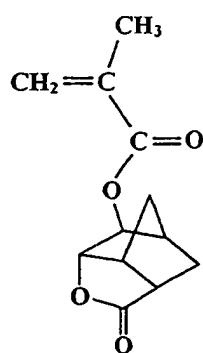


化合物 (13-1) 50.04g (50 莫耳%)、化合物 (13-2) 9.92g (10 莫耳%)、化合物 (13-3) 40.04g (40 莫耳%) 溶解於 200g 之 2-丁酮中, 再準備好加入二甲基 2,2'-偶氮基二(2-甲基丙酸酯) 5.18g 之單體溶液, 裝有 100g 之 2-丁酮之 1000ml 的三口的燒瓶中進行 30 分鐘的氮氣淨化, 氮氣淨化後, 攪拌反應鍋的同時進行 80°C 加熱, 使用滴定漏斗用 3 小時時間滴定預先準備之上述單體溶液, 將滴定開始定為聚合開始時間, 進行 6 小時的聚合反應, 聚合結束後經由水冷卻將聚合溶液冷卻至 30°C 以下, 放入 2000g 的甲醇中, 過濾所析出的白色粉末, 過濾出的白色粉末再次放入 400g 甲醇中於淤漿上洗淨後過濾, 50°C 下進行 17 小

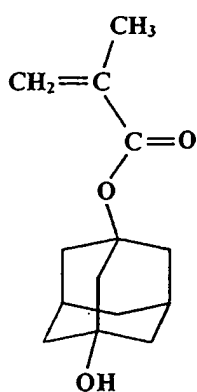
(33)

時的乾燥得到白色粉末聚合物(75g、產率 75%)。此聚合物的 M_w 為 7,700, ^{13}C -NMR 分析的結果, 化合物(13-1)、化合物(13-2)、化合物(13-3)所示的重複單元之各重複單元的含有率為 51.8:9.3:38.9(莫耳%)之共聚物, 此聚合物定為丙烯酸酯系聚合物(A-9)。

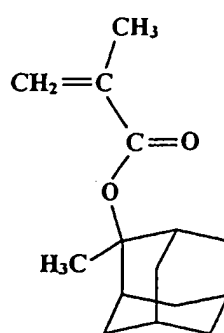
比較例 1



(14-1)



(14-2)



(14-3)

化合物(14-1)48.59g(50 莫耳%)、化合物(14-2)20.67g(20 莫耳%)、化合物(14-3)30.74g(30 莫耳%)溶解於 200g 之 2-丁酮中, 再準備好加入二甲基 2,2'-偶氮基二(2-甲基丙酸酯)4.03g 之單體溶液, 裝有 100g 之 2-丁酮之 1000ml 的三口的燒瓶中進行 30 分鐘的氮氣淨化, 氮氣淨化後, 攪拌反應鍋的同時進行 80°C 加熱, 使用滴定漏斗用 3 小時時間滴定預先準備之上述單體溶液, 將滴定開始定為聚合開始時間, 進行 6 小時的聚合反應, 聚合結束後經由水冷卻將聚合溶液冷卻至 30°C 以下, 放入 2000g 的

(34)

甲醇中，過濾所析出的白色粉末，過濾出的白色粉末再次放入 400g 甲醇中於淤漿上洗淨後過濾，50℃ 下進行 17 小時的乾燥得到白色粉末聚合物 (74g、產率 74%)。此聚合物的 M_w 為 9,800， ^{13}C -NMR 分析的結果，化合物 (14-1)、化合物 (14-2)、化合物 (14-3) 所示的重複單元之各重複單元的含有率為 55.2:18.6:27.2(莫耳%)之共聚物，此聚合物定為丙烯酸酯系聚合物 (A-10)。

實施例 10~實施例 18 及比較例 2

實施例 1~實施例 9、及比較例 1 所得到的聚合物及，以下所示之酸產生劑及，其它成份依表 1 所示的比例調配製得敏輻射線系樹脂組成物。所得到的敏輻射線系樹脂組成物溶液如表 2 所示條件下進行曝光後進行各項評估，評估結果列示於表 3，在此，份，僅要沒有特別限定下表示重量基準。

酸產生劑 (B)

(B-1)：三苯基銻·九氟-n-丁烷磺酸鹽

酸擴散控制劑 (C)

(C-1)：三乙醇胺

溶劑 (D)

(D-1)：乙酸丙二醇單甲基醚酯

(D-2)：環己酮

評估方法

(1)靈敏度

(35)

用 ArF 光源進行曝光時，使用晶圓表面上形成膜厚 77nm 之 ARC29(Brewer Science) 社製) 膜之矽晶圓 (ARC29)，將各組成物溶液用旋塗法塗佈於基板上，置於熱板上，以表 3 所示條件進行 PB 形成膜厚 250nm 的光阻外膜上，用 Nikon 製之 ArF 準分子雷射曝光裝置(開口數 0.75、 σ 0.75、2/3 輪光帶照明)，介由光罩進行曝光，接著如表 2 所示條件下進行 PEB 後，藉由 2.38 重量%的四甲基氫氧化銻水溶液於 25℃ 下進行 60 秒的顯像、水洗、乾燥後，形成正型光阻圖形，此時形成 1 對 1 線寬之線寬 120nm 之線/間距的圖型(1L1S)之曝光量為最適曝光量，以此最適曝光量為靈敏度。

(2)解析度

用最適曝光量所解析之最小線/間距的圖型的尺寸定為解析度。

(3)放射線穿透率

將組成物溶液用旋塗法塗佈於石英玻璃上，保持於表 3 所示溫度條件下，放置於熱板上如表 3 所示條件下進行 PB 形成膜厚 300nm 之光阻外膜，由此光阻外膜於波長 193nm 之吸光度算出放射線穿透率，定此為於遠紫外線範圍內之透明性的尺度。

(4)線邊緣粗糙度(LER)

觀測於最適曝光量所解析出之 120nm1L/1S 圖型，用日立製之測長 SEM：S9220 由圖型上部觀測時，由任意點觀測線寬之測定優劣以 3sigma 表示出時，表示方式為此

(36)

值為 10nm 以上時為不良，10nm 以下時為佳。

(5)PEB 溫度依賴性

觀測最適曝光量所解析出之 120nm1L/1S 圖型用日立製之測長 SEM: S9220 由圖型上部觀測時之線寬，求算出用表 2 所示條件下進行 PEB 時的線寬，使 PEB 做 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 改變時之最適曝光量的線寬的差，除溫度差時的變化量定為 PEB 溫度依賴性 (nm/ $^{\circ}\text{C}$)。

[表1]

		(A)聚合物(份)	(B)酸產生劑(份)	(C)酸擴散控制劑(份)	(D)溶劑(份)
實施例	10	A-1 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (600)
	11	A-2 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (600)
	12	A-3 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (600)
	13	A-4 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (600)
	14	A-5 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (600)
	15	A-6 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (600)
	16	A-7 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (600)
	17	A-8 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (600)
	18	A-9 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (600)
比較例	2	A-10 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (450), D-2 (150)

(37)

[表2]

	膜厚 (nm)	基板	PB		PEB		
			溫度(°C)	時間(秒)	溫度(°C)	時間(秒)	
實施例	10	330	ARC29	110	90	110	90
	11	330	ARC29	110	90	110	90
	12	330	ARC29	110	90	110	90
	13	330	ARC29	120	90	120	90
	14	330	ARC29	110	90	110	90
	15	330	ARC29	110	90	110	90
	16	330	ARC29	110	90	110	90
	17	330	ARC29	110	90	110	90
	18	330	ARC29	110	90	110	90
比較例	2	330	ARC29	130	90	130	90

[表3]

		穿透率 (%)	靈敏度 (J/m ²)	解析度 (nm)	線緣粗糙程度	PEB溫度依賴性 (nm/°C)
		實施例	10	65	475	90
11	62		460	90	佳	1.9
12	63		440	90	佳	1.4
13	62		425	90	佳	1.5
14	63		450	90	佳	2.1
15	61		430	90	佳	4.8
16	63		435	90	佳	1.6
17	61		440	90	佳	1.8
18	64		450	90	佳	3.5
比較例	2	69	522	100	不佳	7.4

如表 3 所示，各實施例可製得線邊緣粗糙度(LER)特性優異、又 PEB 溫度依賴性也優異之敏輻射線系樹脂組成物。

[於產業上的利用可能性]

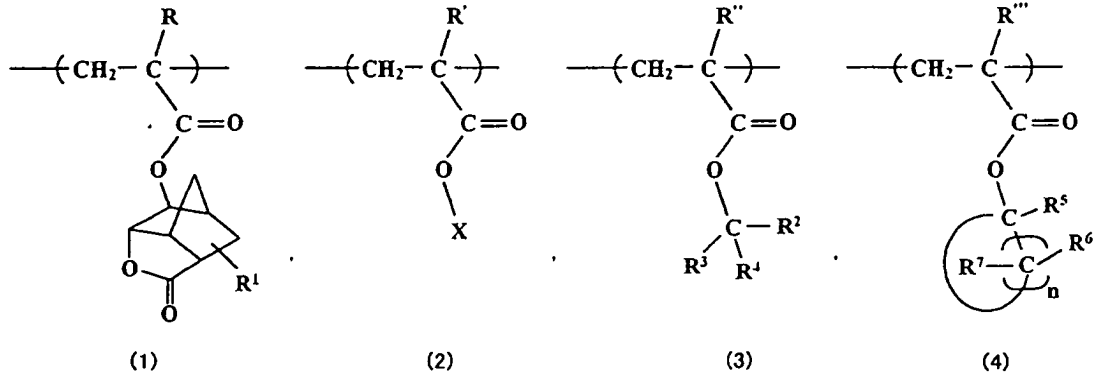
本發明之敏輻射線系樹脂組成物，因為線邊緣粗糙度(LER)特性及 PEB 溫度依賴性優異，極適合做為今後預想朝更精細化進行之半導體裝置製造用之化學增強型光阻。

五、中文發明摘要

發明之名稱：丙烯酸酯系聚合物及敏輻射線系樹脂組成物

本發明係為提供對光阻溶劑之溶解性優異、烘烤溫度之依賴性少、及減低顯像後之圖型的線邊緣粗糙度者。

其特徵為含有式(1)及、式(2)及、式(3)及/或式(4)者。



六、英文發明摘要

發明之名稱：

五、中文發明摘要

R、R'、R''及 R''' 為氫原子、甲基、或三氟甲基；R¹ 為氫原子、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀的烷基、烷氧基、或碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀的氟化烷基；X 為僅由碳數 7~20 的碳原子及氫原子所成之多環型脂環族烴基；R² 及 R³ 為相互獨立之碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀的烷基；R⁴ 為碳數 4~20 的脂環族烴基；R⁵ 為碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀的烷基；R⁶ 及 R⁷ 為氫原子、或碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀的烷基。

六、英文發明摘要

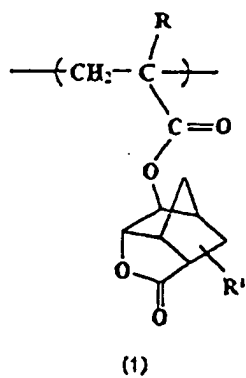
發明之名稱：

七、指定代表圖：

(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

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



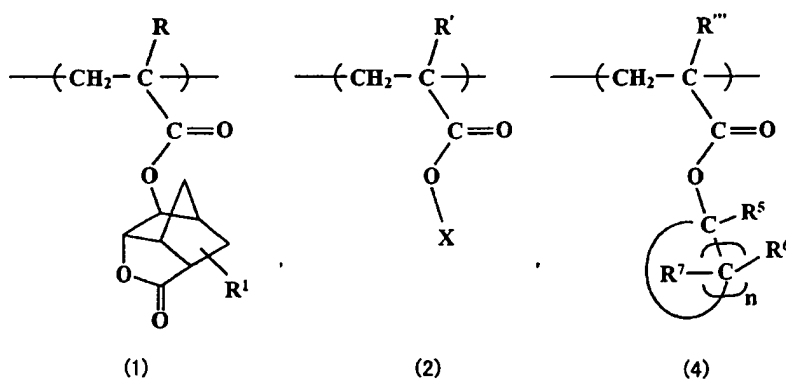
100年7月20日修正(更)正替換頁

第093123523號專利申請案中文申請專利範圍修正本

民國 100 年 7 月 20 日修正

十、申請專利範圍

1. 一種丙烯酸酯系聚合物，其特徵為含有式(1)所示之重複單元(i)及、式(2)所示之重複單元(ii)及、式(4)所示之重複單元(iii)的含有酸解離性基之單元者，



(式(1)、式(2)及式(4)中，R、R'、R''及 R'''各自表示氫原子、甲基、或三氟甲基；

式(1)中，R¹為氫原子、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀的烷基、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀的烷氧基、或碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀的氟化烷基；

式(2)中，X 為僅由碳數 7~20 的碳原子及氫原子所成之多環型脂環族烴基；

式(4)中之 R⁵ 為碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀的烷基；R⁶ 及 R⁷ 為氫原子、或碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀的烷基，n 為 3~7 的整數)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之丙烯酸酯系聚合物，其

100年7月20日修(更)正替換頁

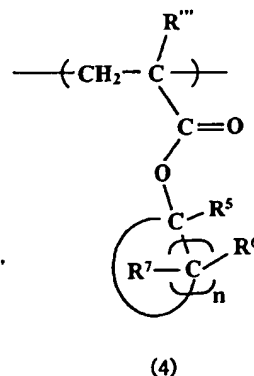
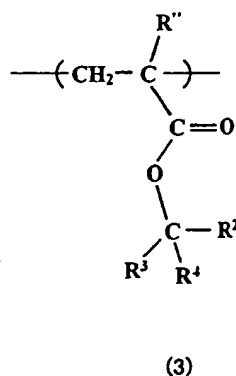
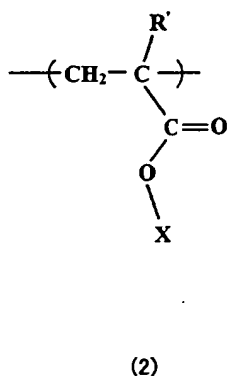
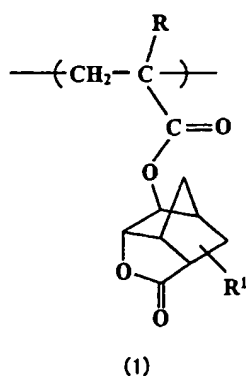
中該式(4)中， R^5 為甲基或乙基； R^6 及 R^7 為氫原子，及 n 為 4 或 5。

3. 如申請專利範圍第 1 項之丙烯酸酯系聚合物，其中該式(1)所示之重複單元(i)中， R 為氫原子或甲基，以及 R^1 為氫原子。

4. 如申請專利範圍第 1 項之丙烯酸酯系聚合物，其中相對於全部的重複單元，該重複單元(i)為 20~70 莫耳%、該重複單元(ii)為 1~20 莫耳%、含有該重複單元(iii)的含酸解離性基之單元為 20~60 莫耳%。

5. 一種敏輻射線系樹脂組成物，其特徵為含有如申請專利範圍第 1 項之丙烯酸酯系聚合物及敏輻射線系酸產生劑。

6. 一種丙烯酸酯系聚合物，其特徵為含有式(1)所示之重複單元(i)及、式(2)所示之重複單元(ii)及、含有至少一種選自式(3)所示之重複單元與式(4)所示之重複單元之重複單元(iii)的含有酸解離性基之單元者，



(式(1)至式(4)中， R 、 R' 、 R'' 及 R''' 各自表示氫原

60年7月20日修(更)正替換頁

子、甲基、或三氟甲基；

式(1)中， R^1 為氫原子、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀的烷基、碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀的烷氧基、或碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀的氟化烷基；

式(2)中，X 為僅由碳數 7~20 的碳原子及氫原子所成之多環型脂環族烴基，該多環型脂環族烴基為來自二環 [2.2.1]庚烷、二環 [2.2.2]辛烷、三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸烷、四環 [6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烷、三環 [3.3.1.1^{3,7}]癸烷之烴基；

式(3)中， R^2 及 R^3 為相互獨立之碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀的烷基； R^4 為碳數 4~20 的脂環族烴基；

式(4)中之 R^5 為碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀的烷基； R^6 及 R^7 為氫原子、或碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀的烷基，n 為 3~7 的整數)。

7. 如申請專利範圍第 6 項之丙烯酸酯系聚合物，其中該重複單元 (iii) 為該式(4)。

8. 如申請專利範圍第 6 項之丙烯酸酯系聚合物，其中該式(4)中， R^5 為甲基或乙基； R^6 及 R^7 為氫原子，及 n 為 4 或 5。

9. 如申請專利範圍第 6 項之丙烯酸酯系聚合物，其中該式(1)所示之重複單元 (i) 中，R 為氫原子或甲基，以及 R^1 為氫原子。

10. 如申請專利範圍第 6 項之丙烯酸酯系聚合物，其中相對於全部的重複單元，該重複單元 (i) 為 20~70 莫耳 %、該重複單元 (ii) 為 1~20 莫耳 %、含有該重複單元 (iii)

102年7月20日修(更)正替換頁

的含酸解離性基之單元為 20~60 莫耳%。

11. 一種敏輻射線系樹脂組成物，其特徵為含有如申請專利範圍第 6 項之丙烯酸酯系聚合物及敏輻射線系酸產生劑。