

## 五、發明說明(1)

薄層塗佈工業與感光工業在現階段高科技產業中扮演著舉足輕重的角色。薄層塗佈用的樹脂除需具備良好的接著性與成膜性外，更須具有長期儲存的穩定性與吸濕性，以避免於運輸及不同操作環境下變質的問題，因此在其結構上不宜有太多高吸濕性的官能基。如果考慮應用於感光領域，更須由分子設計使之具有高耐蝕刻性、成膜性與穩定的感光性等製程特質。

現今普遍應用於薄層塗佈的樹脂為馬來酸酐衍生物與原冰片烯(norbornene)之共聚樹脂，如美國專利3,928,497號所揭示者。當此類樹脂應用於IC光阻劑中時，雖具有寬廣的製程視窗與線性關係，然而由於馬來酸酐易吸水產生酸分子，而使長期儲存或運輸中保存不易，再則若空氣中濕度變化較大時，也會使操作時的性質產生相當大的變化，因而使 $E_0$ (photo speed)與 $\gamma$ (contrast)的條件難以控制，無法產生品質固定的線幅。由於此類樹脂的高吸濕性缺點，係因其本身化學結構所致，故除添加低吸水性的塑化劑外，目前尚無良好的方法加以克服。此外，馬來酸酐衍生物與原冰片烯之共聚樹脂尚有玻璃轉移溫度太高、成膜性差易裂膜等缺點。

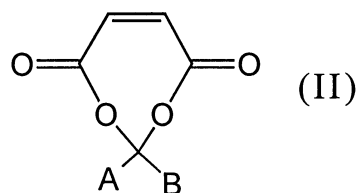
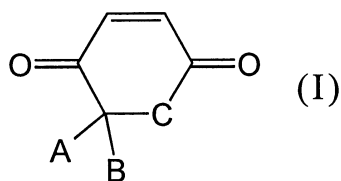
因此，本發明之目的即為解決上述之問題，因而研發一種新穎之樹脂，其有較低的吸濕性及玻璃轉移溫度，並有良好的接著性與儲存特性，可用於薄層塗佈工業與感光工業上。

為了達成本發明之目的，本發明乃藉由樹脂上單體性質的改善，而改善整體樹脂的性質。本發明乃使用一種雜

## 五、發明說明(2)

環二酮單體來取代馬來酸酐衍生物，並進而提供含有此雜環二酮之新穎的樹脂系統。由於此雜環二酮單體吸濕性低，因此，其樹脂之吸濕性可得以降低。

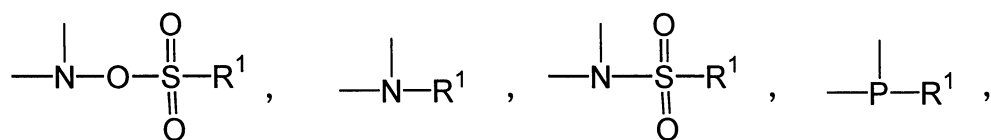
本發明所提供之新穎樹脂系統為雜環二酮聚合物，其為擇自通式(I)或(II)所表示之雜環二酮單體的均聚物或共聚物



其中

A 和 B 可為相同或不同，且每個A和B獨立地為擇自鹵素，氫，C<sub>3-20</sub> 環狀和多環狀烷基，C<sub>1-20</sub> 直鏈和支鏈烷基，C<sub>6-20</sub> 芳基，C<sub>7-20</sub> 芳基烷基，C<sub>7-20</sub> 烷基芳基，矽基(silyl)，烷基矽基，鍺基(germyl)，烷基鍺基，烷氧基羰基(alkoxycarbonyl)，醯基(acyl)，和雜環基所組成之族群中；或者，A和B連接起來而形成一C<sub>3-20</sub> 飽和或不飽和的環狀碳氫基，或一經取代或無取代的雜環基，以及

C 為擇自 O, S,

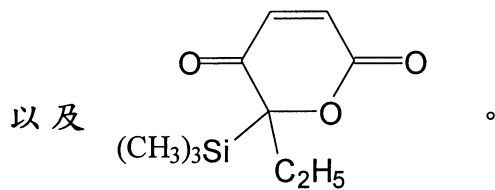
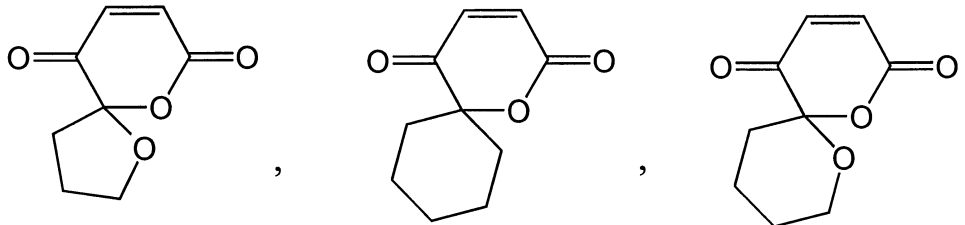
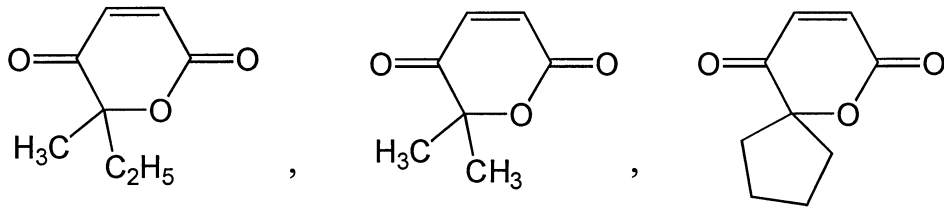


-CH<sub>2</sub>-, 和 -SiH<sub>2</sub>- 所組成之族群中，

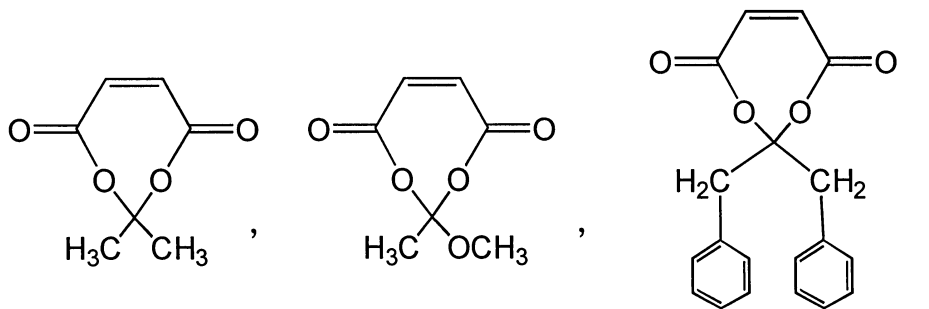
## 五、發明說明(3)

其中 $R^1$ 獨立地為擇自 $C_{1-20}$ 烷基和苯基所組成之族群中。

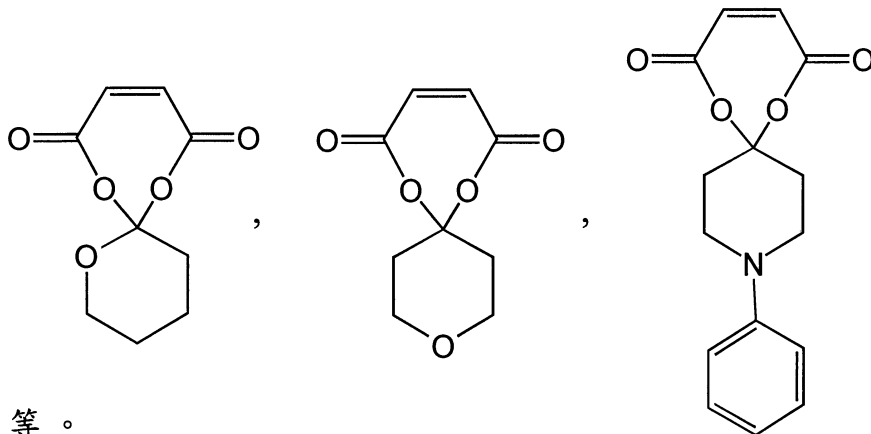
通式(I)所表示之雜環二酮單體的具體例子包括：



通式(II)所表示之雜環二酮單體的具體例子包括：



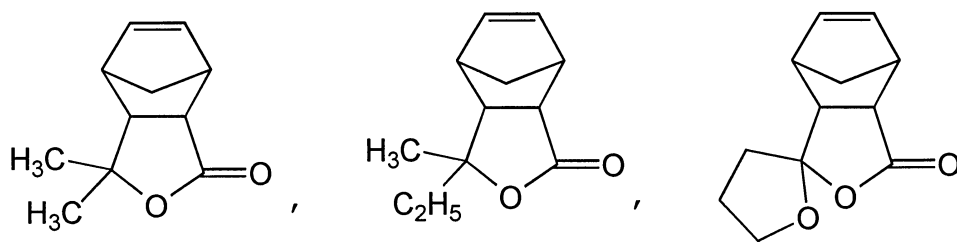
## 五、發明說明(4)

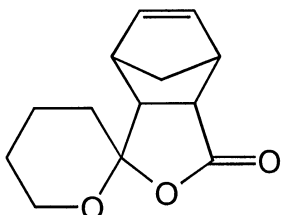


等等。

本發明之雜環二酮聚合物，亦可為包含環狀烯烴共單體之一共聚物，亦即，本發明之雜環二酮聚合物可為至少通式(I)或(II)之一雜環二酮單體和至少一環狀烯烴共單體之一共聚物。所用之環狀烯烴可為原冰片烯(norbornene)或一norbornene衍生物。

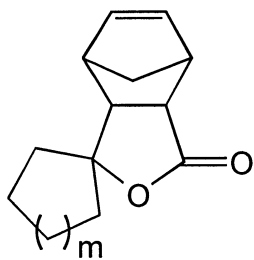
原冰片烯衍生物可為擇自



及  所組成之族群中。

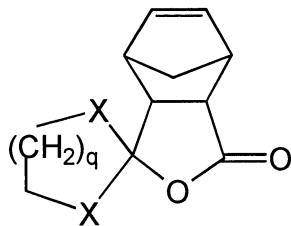
## 五、發明說明(5)

原冰片烯衍生物亦可為具有如下通式之化合物：



其中  $m$  為 1 至 3 之整數；

或者為具有如下通式之化合物：



其中  $q$  為 1 至 3 之整數， $X$  為擇自 O, NH, 或 S。

所謂的化學增幅型光阻 (chemically amplified resist)，是指其在顯影劑中的溶解度會因照光後所產生的酸而改變。此類光阻是由受保護之樹脂、光酸產生劑、及溶劑所組成的。所謂受保護之樹脂，是指其具有一酸可分解之保護基 (acid-decomposable protective group)，此保護基在酸的存在下會分解，而使得樹脂成為鹼可溶。當塗佈

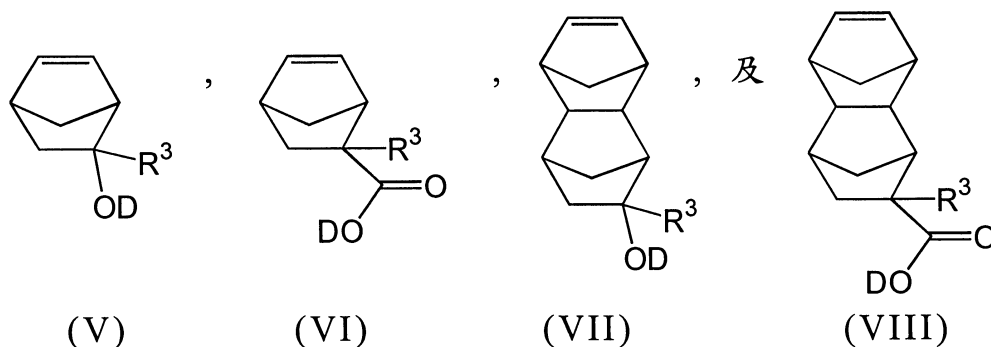
## 五、發明說明(6)

在基板上之化學增幅型光阻在照光後，光酸產生劑會產生酸，而此酸使得樹脂之保護基分解，繼而使得樹脂成為可溶於鹼性顯影劑中。

因此，為了使得本發明之雜環二酮聚合物可適用於作為化學增幅型光阻，最好本發明之雜環二酮聚合物具有一酸可分解保護基，此保護基在酸的存在下會分解，而使得環狀二酮聚合物成為鹼可溶。

此酸可分解保護基可存在於通式(I)中，可存在於通式(II)中，可存在於與通式(I)或通式(II)共聚合之環狀烯烴共單體中，亦可存在於與通式(I)或(II)共聚合之任何其他單體中。

舉例而言，如上所述，可與通式(I)或(II)共聚合之環狀烯烴可為 norbornene 或一 norbornene 衍生物。此 norbornene 衍生物可含有一酸可分解之保護基D，如此，當本發明之雜環二酮聚合物在酸的存在下時，此保護基D會分解，而使得雜環二酮聚合物成為鹼可溶。此類之 norbornene 衍生物包括：



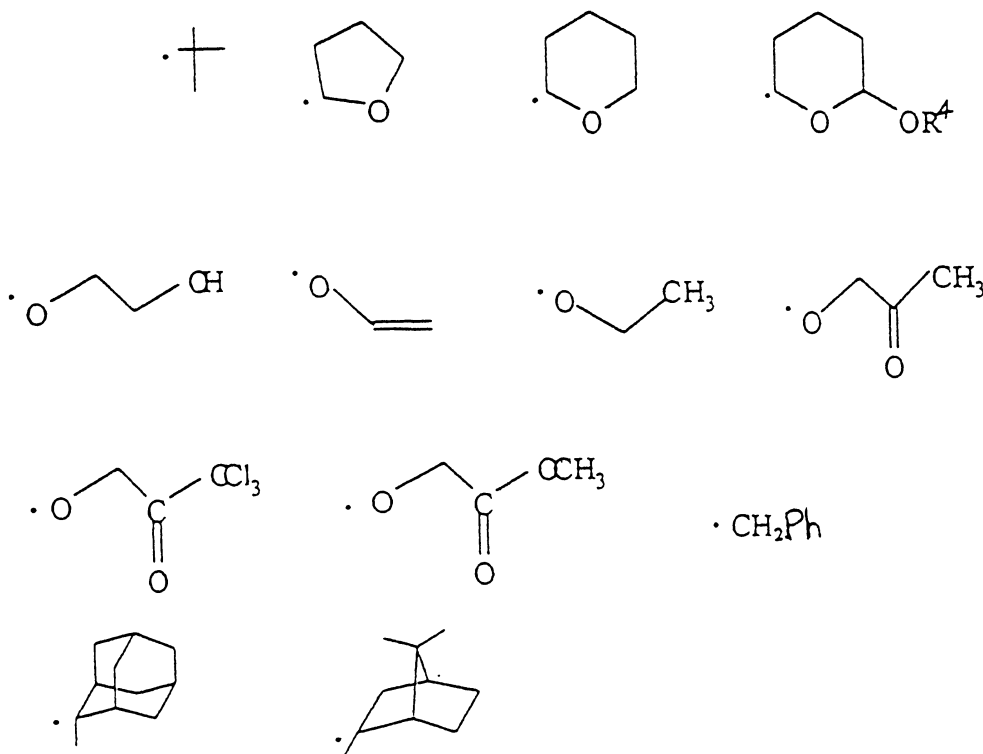
## 五、發明說明(7)

其中

D 為一酸可分解之保護基，此保護基在酸的存在下會分解，而使得雜環二酮聚合物成為鹼可溶，

每個  $R^3$  獨立地為擇自氫， $C_{1-20}$  直鏈和支鏈之烷基， $C_{3-20}$  環狀和多環狀烷基所組成之族群中。

D之具體例子包括：

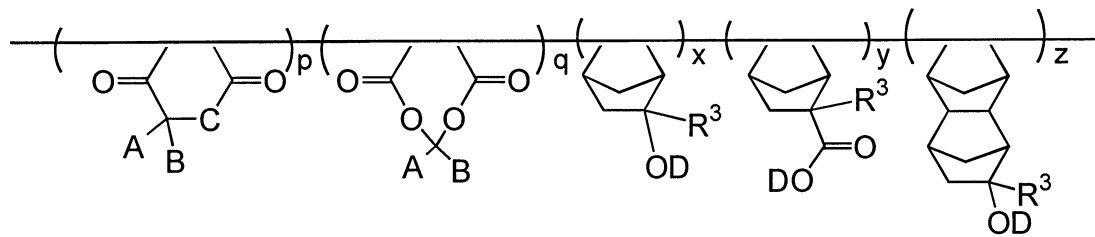


其中  $R^4$  為擇自氫， $C_{1-20}$  直鏈和支鏈之烷基， $C_{3-20}$  環狀和多環狀烷基所組成之族群中。

如上所述，本發明之雜環二酮聚合物可為至少通式(I)或(II)之一雜環二酮單體和至少一環狀烯烴共單體之一共聚物。例如，通式(I)可與任何上述之含有酸可分解保護基

## 五、發明說明(8)

之原冰片烯衍生物進行自由基聚合反應，且，通式(II)亦可與任何上述之含有酸可分解保護基之原冰片烯衍生物進行自由基聚合反應。所得之雜環二酮聚合物可以如下之通式(III)表示：



(III)

其中

A, B, C, D, 和 R<sup>3</sup> 如上所定義，

p, q, x, y, 和 z 為相對應之單體的莫耳分率，

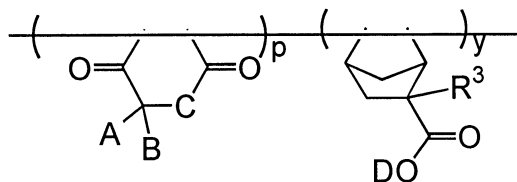
$p+q+x+y+z=1$ ，

p, q, x, y, z 在 0 至 0.5 之間，

p+q 大於 0，

x+y+z 在 0 至 0.8 之間。

特別是，所得之雜環二酮聚合物可為



(IV)

其中 A, B, C, D, 和 R<sup>3</sup> 如上所定義，



## 五、發明說明(9)

$p, y$  為相對應之單體的莫耳分率，

$p+y=1$ ，

$p, y$  在 0.1 至 0.9 之間。

本發明之雜環二酮聚合物並非限定在經自由基聚合反應而得者，凡是使用上述通式(I)或(II)之雜環二酮單體作為單體而反應得之均聚物或共聚物，均包括在本發明之範圍內。其所進行之聚合反應，可為自由基聚合反應、逐步聚合反應、陽離子聚合反應、陰離子聚合反應等。

為了使本發明之雜環二酮聚合物適合於作為薄層塗佈，所得之雜環二酮聚合物最好為有機溶劑可溶者。本發明所得之較佳雜環二酮聚合物，其玻璃轉移溫度( $T_g$ )介於  $130^{\circ}\text{C}$  至  $300^{\circ}\text{C}$  之間，重量平均分子量介於 1000 至 50000 之間，分解溫度( $T_d$ )大於  $130^{\circ}\text{C}$ ，故非常適合於用作為薄層塗佈組合物中之樹脂。薄層塗佈應用的範圍包括感光油墨、印刷油墨、光阻劑、表面塗佈材質等等。

當本發明之雜環二酮聚合物用於光阻劑(感光組合物)時，適用之感光波長範圍可為 150 nm 至 600 nm，較佳者為 193 nm 或 248 nm。當本發明之雜環二酮聚合物具有酸可分解保護基時，特別適合於用作化學增幅型光阻劑。

本發明之雜環二酮聚合物可與任何其他之聚合物摻混(blending)，以得到聚合摻合物(polymer blend)，藉此，

## 五、發明說明 ( 10 )

可使聚合摻合物具有不同於原本雜環二酮聚合物的性質，以符合於不同的需求。

本發明之優點可整理如下：

1. 本發明乃使用雜環二酮單體來取代馬來酸酐衍生物，藉由樹脂上單體性質的改善，而改善整體樹脂的性質。由於本發明所使用之雜環二酮單體之吸濕性低，因此，含有此雜環二酮之新穎樹脂，有較低的吸濕性，使本發明所得的樹脂易於儲存運送，且仍可維持樹脂的黏著性。

2. 雜環二酮單體所含之酮基，可使樹脂對於基板的接著力增加。

3. 藉由在雜環二酮單體上接上適當的烷基，更可增加分子間的自由度，使玻璃轉移溫度(Tg)得以適當的降低，約為 130~300°C之間，並且，本發明之雜環二酮樹脂的重量平均分子量約為 1000~50000 之間，因此有良好成膜性，不會有裂膜的現象發生。

4. 當本發明之樹脂中含有酸可分解之保護基時，可應用於化學增幅型光阻上。由於樹脂在感光前後有明顯的溶解度差異，因此在 $E_0$ (photo speed)與 $\gamma$ (contrast)方面，均有極佳的製程表現，極具應用潛力。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 11 )

以下，本發明將舉一實施例以說明本發明之方法、特徵、及優點，但並非用以限定本發明之範圍，本發明之範圍應以後附之申請專利範圍為準。

### 實施例 1：樹脂之合成

將 15.4 克的 2-甲基-2-乙基-2H-吡喃-3,6-雙酮(2-methyl-2-ethyl-2H-pyran-3,6-dione)，9.81 克的原冰片烯(norbornene)衍生物(t-butyl-2-carboxylate-5-[2,2,1<sup>1,4</sup>]heptene)與 0.81 克的 2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)溶於 25 克的四氫呋喃中加熱至 70°C，迴流 8 小時後將溶液滴入 100 ml 的異丙醇與 100 ml 的正己烷混合液中，得到 6.28 克白色固體。經分析此產物得知其熱裂解溫度(以 TGA 測試) $T_d=192^{\circ}\text{C}$ ， $T_g$ (以 DSC 測試)高於其熱裂解溫度，重量平均分子量(以 GPC 測試)=3604，樹脂合成轉化率為 25.1%。

### 實施例 2：樹脂成膜性測試

將 1.5 克實施例 1 所得之樹脂溶於 8.5 克的丙二醇一甲基醚醋酸酯(PGMEA; Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate)中攪拌 8 小時，待樹脂全部溶解後，將溶液以 0.2  $\mu\text{m}$  的濾片過濾，取濾液 2 ml 以 3000 rpm 的速率旋轉塗佈於 4 吋晶圓上，並以 130°C 的溫度進行軟烤 1 分鐘，再以測厚儀測量其厚度。測 16 點之厚度為  $5728\pm 32\text{\AA}$ ，由厚度變異不大的特點，可得知其成膜性佳。

## 五、發明說明 ( 12 )

### 實施例 3：樹脂含水率測定

取實施例 1 所得之樹脂 2.5 克溶於 7.5 ml 的 THF 中，加蓋後攪拌 8 小時，配製成 25% 的 THF 溶液，靜置於室溫中 3 日備用。取配製成的 25% 樹脂溶液 4 至 5 克，以 Karl-Fischer 儀器滴定，利用 Hydraual Composite 5 為滴定標準液，經量測得到含水率為 0.589%。

### 比較實施例 1

方法同實施例 1 所述，但將 2-甲基-2-乙基-2H-哌喃-3,6-雙酮以馬來酸酐取代，得到馬來酸酐共聚物。再依實施例 3 所述之方法，將此馬來酸酐共聚物配製成 25% 樹脂溶液，並測得其含水率為 0.886%。

結果顯示，本發明樹脂之吸濕性較馬來酸酐共聚樹脂的吸濕性低，故有較佳之儲存穩定性。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此項技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

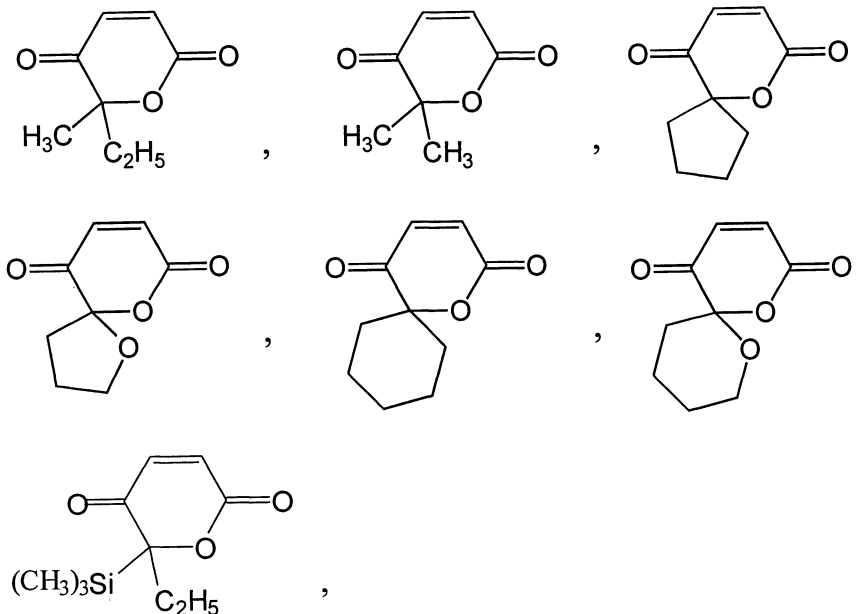
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

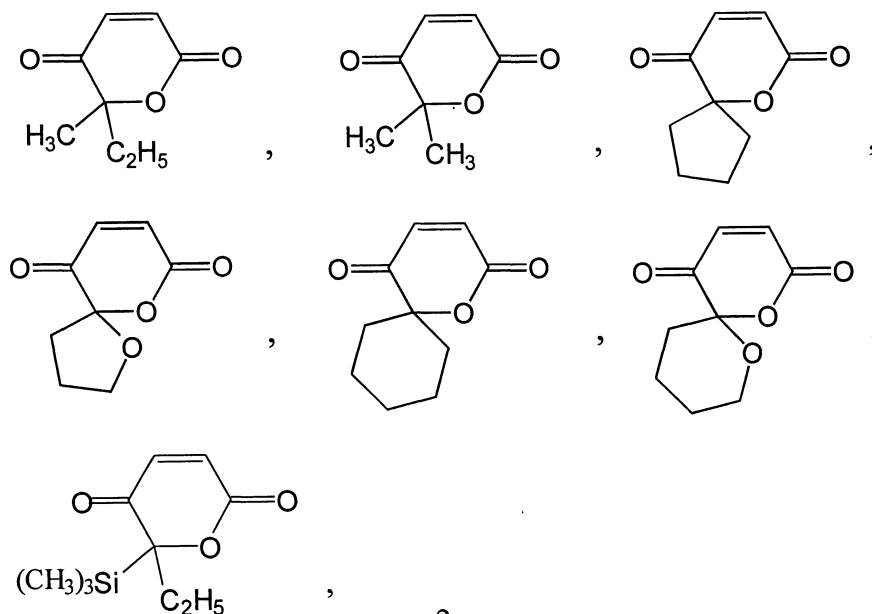
四、中文發明摘要 (發明之名稱： 含氧原子之雜環二酮聚合物及其感光組合物)

本發明提供一種雜環二酮聚合物，其為擇自由下列族群中之雜環二酮單體的均聚物或共聚物

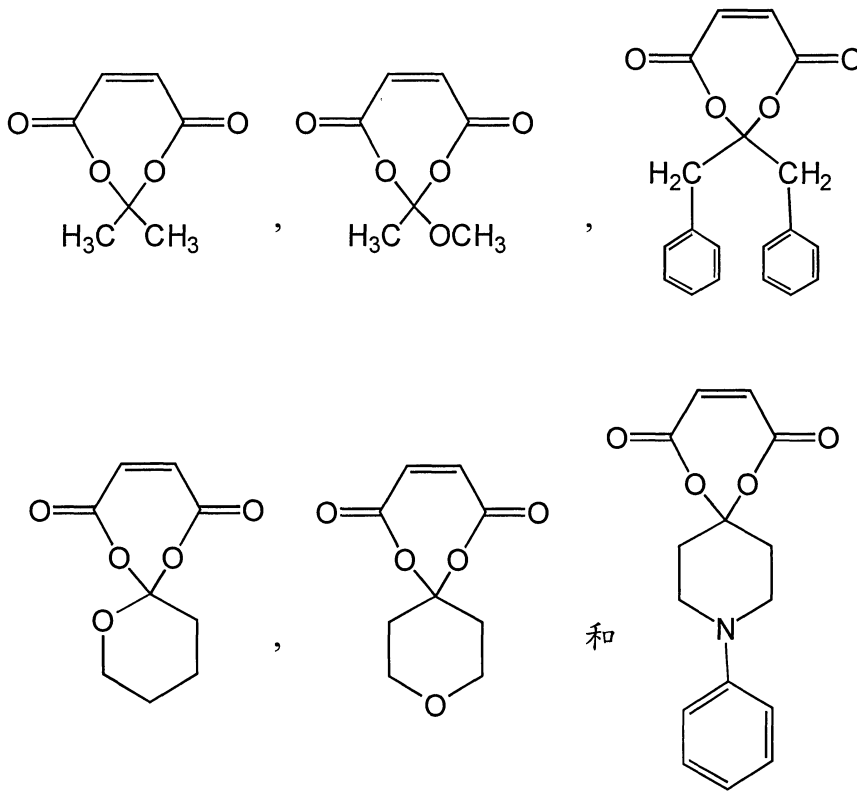


英文發明摘要 (發明之名稱： An oxygen atom-containing heterocyclic dione polymer and photosensitive composition comprising the same)

The present invention provides a heterocyclic dione polymer, which is a homopolymer or a copolymer of the following dione monomers



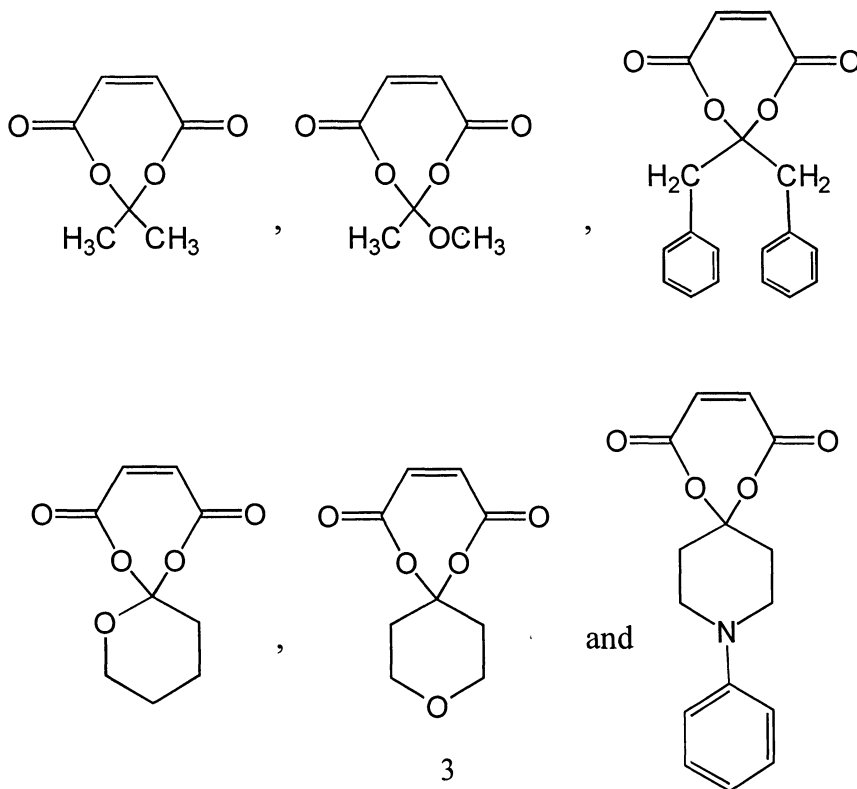
四、中文發明摘要 (發明之名稱: 含氧原子之雜環二酮聚合物及其感光組合物)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱: An oxygen atom-containing heterocyclic dione polymer and photosensitive composition comprising the same)



訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

含氧原子之雜環二酮聚合物及其感光組  
合物

本發明並提供包括此雜環二酮聚合物之感光組合物，其特別適  
用於 193nm 或 248nm 感光波長之製程中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

英文發明摘要(發明之名稱：)

An oxygen atom-containing heterocyclic dione  
polymer and photosensitive composition  
comprising the same

The present invention also provides photosensitive composition comprising the  
heterocyclic dione polymer. The photosensitive composition is especially  
suitable to be used in 193nm or 248nm process.

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之聚合物，其中每個 A 和 B 獨立地為擇自甲基或乙基。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其為有機溶劑可溶者。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其玻璃轉移溫度 (T<sub>g</sub>) 介於 130°C 至 300°C 之間。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其重量平均分子量介於 1000 至 50000 之間。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其為經自由基聚合反應而得。

8. 一種薄層塗佈組合物，其包括如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物。



附件一

公告本

A4  
C4

申請日期	87.06.30
案號	87110549
類別	發明

COSF 32/00, CO9D 10(1/00)

修正日期：90年4月

(以上各欄由本局填註)

# 發明型專利說明書 558559

一、發明 名稱	中文	含氧原子之雜環二酮聚合物及其感光組合物
	英文	An oxygen atom-containing heterocyclic dione polymer and photosensitive composition comprising the same
二、發明 創作人	姓名	1.張聖岳 2.何邦慶 3.陳建宏 4.劉亭君 5.林紫鈺
	國籍	中華民國
	住、居所	新竹市光復路二段321號
三、申請人	姓名 (名稱)	1.財團法人工業技術研究院 2.台灣永光化學工業股份有限公司
	國籍	中華民國
	住、居所 (事務所)	1.新竹縣竹東鎮中興路四段195號 2.台北市敦化南路二段77號6樓
	代表人 姓名	1.翁政義 2.陳定川

裝  
訂  
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

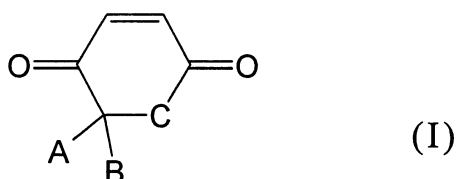
91.11.22

公告

修正  
 年月日  
 補充

## 申請專利範圍

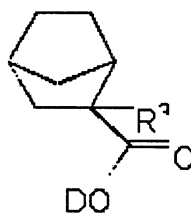
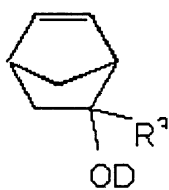
1. 一種含氧原子之雜環二酮聚合物，其為擇自通式(I)所表示之雜環二酮



與原冰片烯 (norbornene)類化合物之共聚物，此共聚物分解溫度(Td)大於 130°C，其中

A 和 B 可為相同或不同，且每個A和B獨立地為擇自氫，C<sub>3-8</sub> 環狀和多環狀烷基，C<sub>1-8</sub> 直鏈和支鏈烷基；

原冰片烯 (norbornene)類化合物包含有一酸可分解之保護基，係擇自：



其中

D 為擇自氫，C<sub>1-8</sub> 直鏈和支鏈之烷基、環烷基、環氧烷基之群；

R<sup>3</sup> 為擇自氫，C<sub>1-3</sub> 直鏈和支鏈之烷基族群中。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其中該原冰片烯 (norbornene)類化合物為式 (VI) 之化合物。