



(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 I744391 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：106134662

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 11 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/039 (2006.01)****C08F212/14 (2006.01)****C08F212/08 (2006.01)****C08F220/18 (2006.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30)優先權：2016/10/12

歐洲專利局

16002196.0

(71)申請人：盧森堡商 A Z 電子材料盧森堡有限公司 (盧森堡) AZ ELECTRONIC MATERIALS
(LUXEMBOURG) S. A. R. L. (LU)

盧森堡

(72)發明人：高市哲正 TAKAICHI, TETSUMASA (JP)；河戶俊二 KAWATO, SHUNJI (JP)；鈴木理人 SUZUKI, MASATO (JP)；明石一通 AKASHI, KAZUMICHI (JP)；片山朋英 KATAYAMA, TOMOHIDE (JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

TW 200707107A

TW 200712763A

TW 201520694A

US 2015/0212406A1

審查人員：黃珈菱

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 38 頁

(54)名稱

化學放大正光阻組成物、其用途及使用其之圖案形成方法

(57)摘要

本發明係關於一種合適於形成厚膜的感光性樹脂組成物，其包含(A)一可溶於鹼樹脂，(B)至少一種選自於由可溶於鹼的乙烯基樹脂及包括酸可解離基團的乙烯基樹脂所組成之群的塑化劑，(C)一酸產生劑及(D)一有機溶劑。

The present invention relates to a photosensitive resin composition suitable for forming a thick film, which comprises (A) an alkali-soluble resin, (B) at least one plasticizer selected from a group consisting of an alkali-soluble vinyl resin and an acid-dissociable group containing vinyl resin, (C) an acid generator, and (D) an organic solvent.

公告本

I744391

發明摘要**【發明名稱】(中文/英文)**

化學放大正光阻組成物、其用途及使用其之圖案形成方法

CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE PHOTORESIST
COMPOSITION, USE THEREOF AND PATTERN FORMING
METHOD USING SAME

【中文】

本發明係關於一種合適於形成厚膜的感光性樹脂組成物，其包含(A)一可溶於鹼樹脂，(B)至少一種選自於由可溶於鹼的乙烯基樹脂及包括酸可解離基團的乙烯基樹脂所組成之群的塑化劑，(C)一酸產生劑及(D)一有機溶劑。

【英文】

The present invention relates to a photosensitive resin composition suitable for forming a thick film, which comprises (A) an alkali-soluble resin, (B) at least one plasticizer selected from a group consisting of an alkali-soluble vinyl resin and an acid-dissociable group containing vinyl resin, (C) an acid generator, and (D) an organic solvent.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

化學放大正光阻組成物、其用途及使用其之圖案形成方法

CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE PHOTORESIST
COMPOSITION, USE THEREOF AND PATTERN FORMING
METHOD USING SAME

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種化學放大正光阻組成物，其更特別合適於形成厚膜，其適當地使用來製造半導體裝置、平板顯示器(FPD)、電路板及磁頭，特別是，使用來形成磁頭的磁極及使用在大型積體電路(LSI)中作為連接終端稱為“凸緣”的突起電極。

【先前技術】

【0002】已經在多種領域中使用光微影光刻技術來形成微元件或進行精細加工，例如，使用來製造半導體積體電路，諸如 LSI's、FPD's 的顯示螢幕、用於熱感應頭的電路板及其它。在諸如磁頭及凸緣之需要厚膜加工的領域中，需要形成具有高縱深比率及垂直壁之光阻圖案。再者，當將矽基材用於蝕刻及/或離子植入加工時，該光阻膜作用為離子束之遮罩。較厚的光阻膜顯示出較好的遮蔽效應。在製造互補型金氧半導體(CMOS)影像感測器及快閃記憶體時，對該矽基材執行這些方法。

【0003】為了形成厚膜，該光阻組成物需要某些黏度

值。對使用於厚膜形成之低黏度光阻組成物的需求增加。從高黏度組成物形成的厚光阻膜會有膜厚度變化大及平面均勻性之問題。高黏度光阻組成物亦由於某些廢棄物組成物的量及塗佈條件調整困難而在處理上具有問題。再者，需要在配管、泵及噴嘴上修改設備以於大量製造塗佈機中使用高黏度光阻組成物。

【0004】已知使用包含酚醛樹脂及含萘酚醌二疊氮化合物之正光阻組成物來形成數十微米厚的膜(日本專利申請公開(JP-A)案號 2004-198915)。但是，該組成物由於敏感度不足而有在側壁上形成錐形外形的問題。已知包含有機溶劑混合物之用以形成厚膜光阻膜的化學放大正光阻組成物能減低黏度(日本專利申請公開(JP-A)案號 2007-248727)。但是，衍生自該包含有機溶劑混合物的組成物之膜厚度不足。在 US 2012/0184101 A1 中揭示出一種於溶劑中包含一基底樹脂及一酸產生劑的化學放大正光阻組成物，該基底樹脂包括具有酸不穩定基團經保護的酸性官能基之鹼不溶或實質上鹼不溶的聚合物及烷基乙烯基醚聚合物二者。但是，衍生自該組成物之膜性質係與曝光後延遲時間相依。對光微影光刻製程穩定性來說，已經需要改良製程邊際。

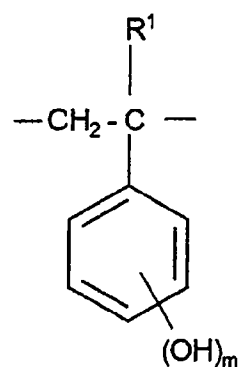
【0005】此外，對製備一具有高敏感度、高解析度、垂直外形及短顯影時間之可進行顯影以形成圖案且在曝光製程後安定之厚化學放大正光阻膜有需求。特別有利的是，提供一種具有低黏度之組成物。本揭示解決這些需求。

【發明內容】

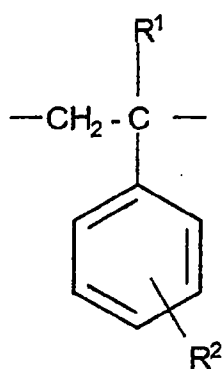
【0006】本發明的目標為提供一種具有包括高敏感度、高解析度、垂直外形及短顯影時間之優點且對厚膜光阻材料有用之具有低黏度的化學放大正光阻組成物，其接受隨後的圖案形成製程以形成圖案，及其中該圖案具有抗裂性並在圖案形成製程期間或後無變形。

【0007】在一個態樣中，本發明提供一種化學放大正光阻組成物，其包含(A)一可溶於鹼樹脂，(B)至少一種選自於由可溶於鹼的乙烯基樹脂及包括酸可解離基團的乙烯基樹脂所組成之群的塑化劑，(C)一酸產生劑及(D)一有機溶劑。該可溶於鹼樹脂(A)係選自於由嵌段共聚物、無規共聚物及那些組合所組成之群，其包括一包含由下列通式(1)、下列通式(2)及下列通式(3)所表示的重覆單元且具有重量平均分子量 1,000 至 200,000 之聚合物。在本發明的一個具體實例中，該可溶於鹼的乙烯基樹脂及該包括酸可解離基團的乙烯基樹脂(B)具有重量平均分子量 500 至 200,000。在本發明的一個具體實例中，該組分(B)之含量係對每 100 質量份的組分(A)為 2-10 質量份。

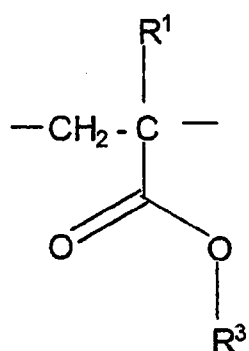
【0008】



(1)



(2)



(3)

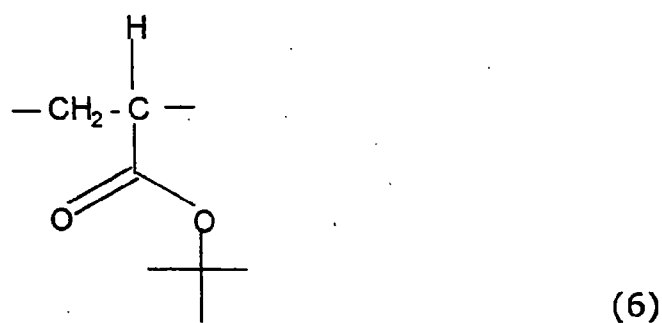
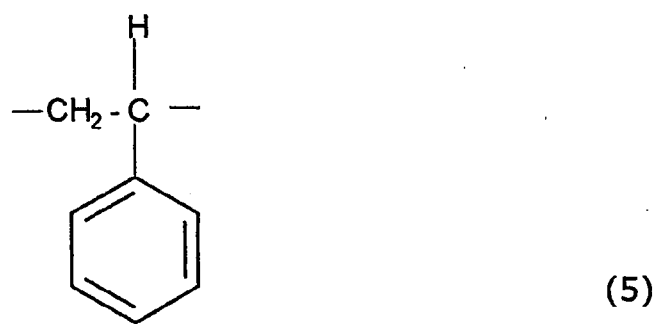
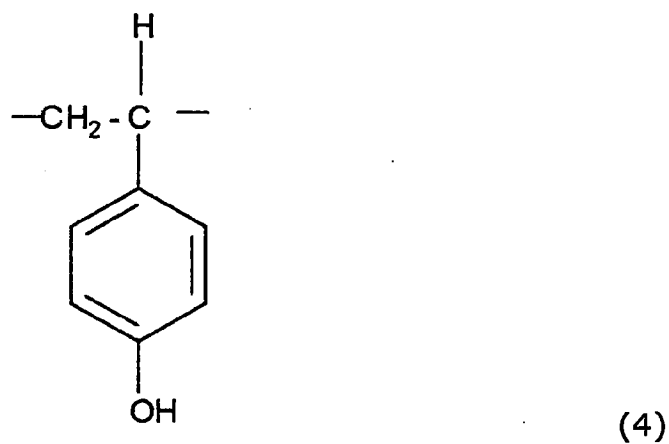
【0009】於此，R¹ 係氫、烷基或鹵素；R² 係氫或烷基；R³ 係 C₄-C₁₂ 三級烷基；m 係正整數 1 至 5。

【0010】在本發明的一個具體實例中，以該可溶於鹼樹脂(A)的質量為基準，該可溶於鹼樹脂(A)包含 5 至 80 質量%由上述通式(1)表示的重覆單元、1 至 35 質量%由上述通式(2)表示的重覆單元、5 至 55 質量%由上述通式

(3)表示的重覆單元。

【0011】在較佳的具體實例中，包含於該可溶於鹼樹脂(A)中之包括由上述通式(1)、上述通式(2)及上述通式(3)表示的重覆單元之聚合物係一包含由下列式(4)、下列式(5)及下列式(6)表示的重覆單元且具有重量平均分子量 4,000 至 200,000 之聚合物。

【0012】



【0013】該化學放大正光阻組成物可選擇性進一步包

含(E)-鹼性化合物。

【0014】在本發明的一個具體實例中，該化學放大正光阻組成物的有機溶劑包含一於 25℃ 下具有黏度少於 1.0 毫巴斯卡·秒的溶劑。

【0015】在另一個態樣中，本發明提供一種用以形成光阻圖案的方法，其包含：

【0016】a)將如請求項 1 之化學放大正光阻組成物塗佈到基材上及預烘烤以形成一光阻膜；

【0017】b)經由光罩，將該光阻膜曝露至具有波長最高 500 奈米的 UV 輻射；及

【0018】c)選擇性烘烤及以顯影劑顯影，以形成一光阻圖案。

【0019】典型來說，該 UV 輻射的波長係 248 奈米。

【0020】在又另一個態樣中，本發明提供一種用於形成半導體裝置的方法，該製造方法包含一用以從該化學放大正光阻組成物形成一光阻圖案的方法。

【0021】將本發明之具有黏度少於 100 毫巴斯卡·秒的化學放大正光阻組成物塗佈到基材上，以形成一相當厚 2 至 20 微米厚、具有優良的平面均勻性之光阻膜，其可在高敏感度、高解析度、垂直外形及短顯影時間下進行顯影而形成一圖案，及其中該圖案具有抗裂性並在圖案形成製程期間或後無變形。

定義

【0022】除非其它方面有所描述，否則爲了本申請案的目的，在專利說明書及申請專利範圍中所使用之下列

用語應該具有下列意義。

【0023】在本申請案中，單數之使用包括複數，及除非其它方面有特別明確地描述，否則名稱“一”、“一種”及“該”意謂著“至少一種”。再者，用語“包括”和其它形式諸如“單數形式的包括”及“被動形式的包括”之使用非為限制。同樣地，除非其它方面有特別明確地描述，否則用語諸如“元件”或“組分”包括包含一個單元的元件或組分及包含多於一個單元的元件或組分二者。如於本文中所使用，除非其它方面有指示出，否則連接詞“及”意欲具包容性及連接詞“或”不意欲具排他性。例如，措辭“或，任擇地”意欲具排他性。如於本文中所使用，用語“及/或”指為前述元件之任何組合，包括使用單一元件。

【0024】當與可測量的數值變數連接使用時，用語“約”或“大約”指為所指示出的變數值及在所指示出的值之實驗誤差內(例如，平均在 95%信賴界限內)或在所指示出的值之 ± 10 百分比內的全部變數值，取較大者。

【0025】如於本文中所使用，“ C_{x-y} ”標明出在鏈中的碳原子數目。例如， C_{1-6} 烷基指為具有在 1 至 6 個碳間之鏈的烷基鏈(例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基)。

【0026】於本文中所使用的章節標題係用於組織化的目的而不欲解釋為限制所描述的標的。在本申請案中所引用的全部文件或部分文件，包括但不限於專利、專利申請案、文章、書及論文，其全文藉此明確地以參考之

方式併入本文用於任何目的。在所併入的一或多篇文獻及類似材料中之用語係以該用語與在本申請案中的定義相矛盾之方式進行定義的情況時，則以本申請案為主。

【圖式簡單說明】

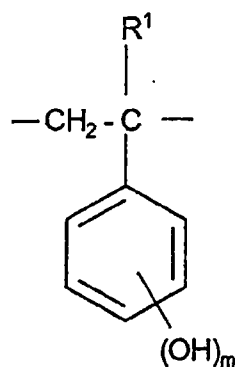
無。

【實施方式】

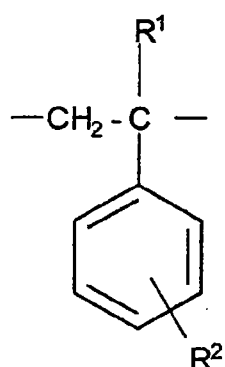
【0027】 要瞭解的是，前述一般說明及下列詳細說明二者係闡明及解釋用，而非對所請求的標的之限制。

【0028】 本發明的一個具體實例係一種化學放大正光阻組成物，其包含：(A)一可溶於鹼樹脂，(B)至少一種選自於由可溶於鹼的乙烯基樹脂及包括酸可解離基團的乙烯基樹脂所組成之群的塑化劑，(C)一酸產生劑及(D)一有機溶劑。該可溶於鹼樹脂(A)係選自於由嵌段共聚物、無規共聚物及那些組合所組成之群，其包括一包含由下列通式(1)、下列通式(2)及下列通式(3)所表示的重覆單元且具有重量平均分子量 1,000 至 200,000 之聚合物。該可溶於鹼的乙烯基樹脂及包括酸可解離基團的乙烯基樹脂(B)具有重量平均分子量 500 至 200,000。該組分(B)之含量係對每 100 質量份的組分(A)為 2-10 質量份。

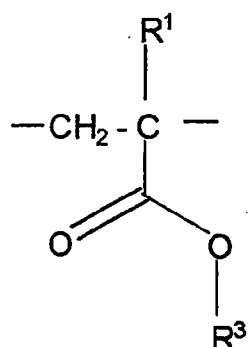
【0029】



(1)



(2)



(3)

【0030】於此，R1 係氫、烷基或鹵素；R2 係氫或烷基；R3 係 C4-C12 三級烷基；m 係正整數 1 至 5。

【0031】由 R1 及 R2 表示的烷基典型為 1 至 6 個碳原子那些，較佳為 1 至 4 個碳原子，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基及三級丁基。R1 可係鹵素。範例性鹵素有氟、氯及溴。

【0032】由 R3 表示的三級烷基之實施例包括三級丁基、三級戊基、三級己基、三級庚基、三級辛基、三級

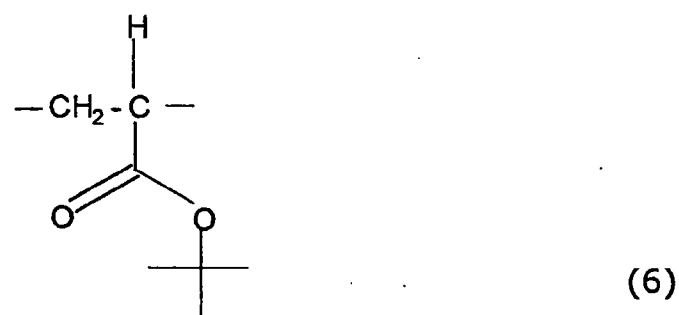
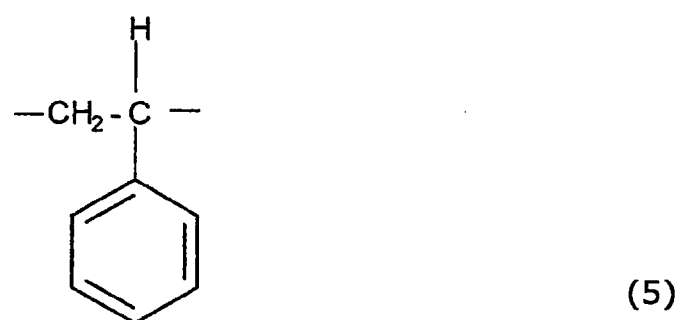
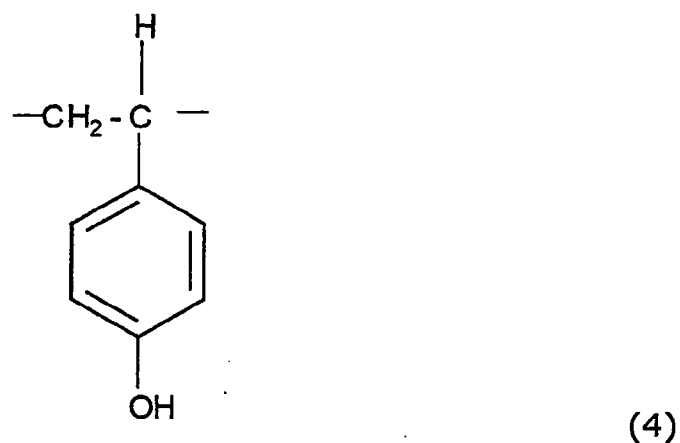
壬基、三級癸基、三級十一烷基及三級十二烷基。

【0033】以該可溶於鹼樹脂(A)的質量為基準，該可溶於鹼樹脂(A)包含 5 至 80 質量%，較佳為 5 至 75 質量%由上述通式(1)表示的重覆單元；1 至 35 質量%，較佳為 1 至 30 質量%由上述通式(2)表示的重覆單元；5 至 55 質量%，較佳為 5 至 50 質量%由上述通式(3)表示的重覆單元。

【0034】若由上述通式(1)表示的重覆單元超過 80 重量%時，該光阻膜之未曝光區域可具有太大的鹼溶解速率。若由上述通式(2)表示的重覆單元超過 35 重量%時，該光阻膜之曝光區域可具有太小的鹼溶解速率及造成解析度降低。若由上述通式(3)表示的重覆單元超過 55 重量%時，該光阻膜可顯示出低抗乾蝕刻性。

【0035】該可溶於鹼樹脂(A)應該具有重量平均分子量(Mw) 1,000 至 200,000，較佳為 2,000 至 200,000，此係藉由凝膠滲透層析法(GPC)，使用 GPC 管柱及在包括流速 1.0 毫升/分鐘、溶析溶劑四氫呋喃及管柱溫度 40℃之分析條件下，使用單分散的聚苯乙烯作為標準所測定。當 Mw 太小時，該光阻膜可顯示出低耐熱性。當 Mw 太大時，該光阻膜可顯示出小的鹼溶解速率及造成在圖案形成後之基腳現象。

【0036】該包含通式(1)、通式(2)及通式(3)的重覆單元之聚合物較佳為一包含由式(4)、式(5)及式(6)所表示的重覆單元且具有 Mw 4,000 至 200,000 之聚合物。



【0037】該包括一包含由通式(1)、通式(2)及通式(3)所表示的重覆單元之聚合物的可溶於鹼樹脂(A)可藉由任何想要的方法合成，例如，藉由將羥基苯乙烯、丙烯酸三級酯及苯乙烯單體溶解在有機溶劑中，對其加入自由基起始劑及實施熱聚合。可使用於聚合的有機溶劑之實施例包括甲苯、苯、四氫呋喃、二乙基醚及二氧六環。於本文中所使用的聚合起始劑之實施例包括 2,2'-偶氮

貳異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、二甲基2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、過氧化苯甲醯及過氧化月桂醯。較佳的是，爲了發生聚合，將該系統加熱到 50 至 80℃。該反應時間係 2 至 100 小時，較佳爲 5 至 20 小時。

【0038】值得注意的是，該聚合物之合成方法不限於前述。

【0039】該使用作爲塑化劑(B)之可溶於鹼的乙烯基樹脂及包括酸可解離基團的乙烯基樹脂可從乙烯基底的化合物獲得。此聚合物之實施例包括聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚羥基苯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚乙烯醚、聚乙烯基縮丁醛、聚乙烯醇、聚醚酯、聚乙烯吡咯啉酮、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚醯亞胺順丁烯二酸酯、聚丙烯醯胺、聚丙烯腈、聚乙烯基酚及其共聚物、及其類似物。在這些可溶於鹼的乙烯基樹脂當中，聚乙烯醚、聚乙烯基縮丁醛及聚醚酯特別佳，因爲這些樹脂在分子中包括撓性醚鍵結。

【0040】再者，在本發明中，該組分(B)的較佳含量係每 100 質量份的組分(A)不少於 2 質量份。特別是，最好爲每 100 質量份的組分(A)包括 2 至 10 質量份的組分(B)。

【0041】至於該酸產生劑(C)，典型使用光酸產生劑(PAG)。其係在曝露至高能量輻射後能產生酸之任何化合物。合適的 PAGs 包括銻鹽、鎳鹽、磺醯基重氮甲烷及 N-磺醯基氧基醯亞胺酸產生劑。下列提供範例性酸產生劑，同時它們可單獨或以二或更多種之混合物使用。

【0042】該銻鹽係銻陽離子與包括磺酸鹽及鹽亞胺之陰離子的鹽。範例性銻陽離子包括三苯基銻、(4-甲基苯基)二苯基銻、(4-甲氧基苯基)二苯基銻、參(4-甲氧基苯基)銻、(4-三級丁基苯基)二苯基銻、(4-三級丁氧基苯基)二苯基銻、雙(4-三級丁氧基苯基)苯基銻、參(4-三級丁基苯基)銻、參(4-三級丁氧基苯基)銻、參(4-甲基苯基)銻、(4-甲氧基-3,5-二甲基苯基)二甲基銻、(3-三級丁氧基苯基)二苯基銻、雙(3-三級丁氧基苯基)苯基銻、參(3-三級丁氧基苯基)銻、(3,4-二-三級丁氧基苯基)二苯基銻、雙(3,4-二-三級丁氧基苯基)苯基銻、參(3,4-二-三級丁氧基苯基)銻、(4-苯氧基苯基)二苯基銻、(4-環己基苯基)二苯基銻、雙(對-伸苯基)雙(二苯基銻)、二苯基(4-硫苯氧基苯基)銻、二苯基(4-硫苯基苯基)銻、二苯基(8-硫苯基聯苯基)銻、(4-三級丁氧基羰基甲基氧基苯基)二苯基銻、參(4-三級丁氧基羰基甲基氧基苯基)銻、(4-三級丁氧基苯基)雙(4-二甲基胺基苯基)銻、參(4-二甲基胺基苯基)銻、2-萘基二苯基銻、二甲基(2-萘基)銻、4-羥基苯基二甲基銻、4-甲氧基苯基二甲基銻、三甲基銻、2-側氧環己基環己基甲基銻、三萘基銻及三苈基銻。範例性磺酸鹽包括三氟甲磺酸鹽、九氟丁磺酸鹽、十七氟辛磺酸鹽、2,2,2-三氟乙磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-(三氟甲基)苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、4-(4-甲苯磺鹽基氧基)苯磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛磺酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽、丁磺酸鹽及甲磺酸鹽。範例性鹽亞胺包括雙(全氟甲磺鹽基)鹽亞胺、雙(全

氟乙磺醯基)醯亞胺、雙(全氟丁磺醯基)醯亞胺、雙(全氟丁磺醯基氧基)醯亞胺、雙[全氟(2-乙氧基乙烷)磺醯基]醯亞胺及 N,N-六氟丙烷-1,3-二磺醯基醯亞胺。範例性其它陰離子包括 3-側氧-3H-1,2-苯并噻唑-2-醯(ide)1,1-二氧化物、參[(三氟甲基)磺醯基]甲醯(methaneide)及參[(全氟丁基)磺醯基]甲醯。包括碳氟化物的陰離子較佳。包括以前述實施例之組合為主的銻鹽。

【0043】該銻鹽係銻陽離子與包括磺酸鹽及醯亞胺之陰離子的鹽。範例性銻陽離子包括芳基銻陽離子，諸如二苯基銻、雙(4-三級丁基苯基)銻、雙(4-三級戊基苯基)銻、4-三級丁氧基苯基苯基銻及 4-甲氧基苯基苯基銻。範例性磺酸鹽包括三氟甲磺酸鹽、九氟丁磺酸鹽、十七氟辛磺酸鹽、2,2,2-三氟乙磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-(三氟甲基)苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、4-(4-甲苯磺醯基氧基)苯磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛磺酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽、丁磺酸鹽及甲磺酸鹽。範例性醯亞胺包括雙(全氟甲磺醯基)醯亞胺、雙(全氟乙磺醯基)醯亞胺、雙(全氟丁磺醯基)醯亞胺、雙(全氟丁磺醯基氧基)醯亞胺、雙[全氟(2-乙氧基乙烷)磺醯基]醯亞胺及 N,N-六氟丙烷-1,3-二磺醯基醯亞胺。範例性其它陰離子包括 3-側氧-3H-1,2-苯并噻唑-2-醯 1,1-二氧化物、參[(三氟甲基)磺醯基]甲醯及參[(全氟丁基)磺醯基]甲醯。包括碳氟化物的陰離子較佳。包括以前述實施例之組合為主的銻鹽。

【0044】範例性磺醯基重氮甲烷化合物包括雙磺醯基

重氮甲烷化合物及磺醯基-羰基重氮甲烷化合物，諸如雙(乙基磺醯基)重氮甲烷、雙(1-甲基丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(2-甲基丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(全氟異丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(4-甲基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(2-萘基磺醯基)重氮甲烷、4-甲基苯基磺醯基苄醯基重氮甲烷、三級丁基羰基-4-甲基苯基磺醯基重氮甲烷、2-萘基磺醯基苄醯基重氮甲烷、4-甲基苯基磺醯基-2-萘醯基重氮甲烷、甲基磺醯基苄醯基重氮甲烷及三級丁氧基羰基-4-甲基苯基磺醯基重氮甲烷。

【0045】該 N-磺醯基氧基醯亞胺光酸產生劑包括醯亞胺骨架與磺酸鹽之組合。範例性醯亞胺骨架有琥珀醯亞胺、萘二羧酸醯亞胺、酞醯亞胺、環己基二羧酸醯亞胺、5-降萘烯-2,3-二羧酸醯亞胺及 7-氧雜雙環[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸醯亞胺。範例性磺酸鹽包括三氟甲磺酸鹽、九氟丁磺酸鹽、十七氟辛磺酸鹽、2,2,2-三氟乙磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-三氟甲基苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛磺酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽、丁磺酸鹽及甲磺酸鹽。

【0046】安息香磺酸鹽光酸產生劑包括安息香甲苯磺酸鹽、安息香甲磺酸鹽及安息香丁磺酸鹽。

【0047】苯三酚三磺酸鹽光酸產生劑包括鄰苯三酚、間苯三酚、兒茶酚、間苯二酚及氫醌，其中全部羥基係由三氟甲磺酸鹽、九氟丁磺酸鹽、十七氟辛磺酸鹽、

2,2,2-三氟乙磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-三氟甲基苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛磺酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽、丁磺酸鹽或甲磺酸鹽取代。

【0048】硝基苄基磺酸鹽光酸產生劑包括 2,4-二硝基苄基磺酸鹽、2-硝基苄基磺酸鹽及 2,6-二硝基苄基磺酸鹽，且範例性磺酸鹽包括三氟甲磺酸鹽、九氟丁磺酸鹽、十七氟辛磺酸鹽、2,2,2-三氟乙磺酸鹽、五氟苯磺酸鹽、4-三氟甲基苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、萘磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、辛磺酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽、丁磺酸鹽及甲磺酸鹽。在苄基側上的硝基係由三氟甲基取代之類似的硝基苄基磺酸鹽化合物亦有用。

【0049】磺光酸產生劑包括雙(苯基磺醯基)甲烷、雙(4-甲基苯基磺醯基)甲烷、雙(2-萘基磺醯基)甲烷、2,2-雙(苯基磺醯基)丙烷、2,2-雙(4-甲基苯基磺醯基)丙烷、2,2-雙(2-萘基磺醯基)丙烷、2-甲基-2-(對-甲苯磺醯基)苯丙酮、2-環己基羰基-2-(對-甲苯磺醯基)丙烷及 2,4-二甲基-2-(對-甲苯磺醯基)戊-3-酮。

【0050】呈乙二醛二肟衍生物形式之光酸產生劑包括雙-O-(對-甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(對-甲苯磺醯基)- α -二苯基乙二醛二肟、雙-O-(對-甲苯磺醯基)- α -二環己基乙二醛二肟、雙-O-(對-甲苯磺醯基)-2,3-戊二酮乙二醛二肟、雙-O-(對-甲苯磺醯基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二醛二肟、雙-O-(正丁磺醯基)- α -二甲基乙二醛

二肟、雙-O-(正丁磺醯基)- α -二苯基乙二醛二肟、雙-O-(正丁磺醯基)- α -二環己基乙二醛二肟、雙-O-(正丁磺醯基)-2,3-戊二酮乙二醛二肟、雙-O-(正丁磺醯基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二醛二肟、雙-O-(甲磺醯基)- α -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(三氟甲磺醯基)- α -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(1,1,1-三氟乙磺醯基)- α -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(三級丁磺醯基)- α -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(全氟辛磺醯基)- α -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(環己基磺醯基)- α -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(苯磺醯基)- α -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(對-氟苯磺醯基)- α -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(對-三級丁基苯磺醯基)- α -二甲基乙二醛二肟、雙-O-(二甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二醛二肟及雙-O-(樟腦磺醯基)- α -二甲基乙二醛二肟。

【0051】在這些當中，較佳的 PAGs 有銨鹽、鎂鹽及 N-磺醯基氧基醯亞胺。

【0052】雖然所產生的酸之最理想的陰離子會因為一些因素諸如在聚合物中的酸不穩定基團之斷裂容易度而變化，但通常選擇非揮發性及非極高度擴散的陰離子。適當的陰離子包括下列之陰離子：苯磺酸、甲苯磺酸、4-(4-甲苯磺醯基氧基)苯磺酸、五氟苯磺酸、2,2,2-三氟乙磺酸、九氟丁磺酸、十七氟辛磺酸、樟腦磺酸、二磺酸、磺醯基醯亞胺及磺醯基甲醯。

【0053】加入至該化學放大正光阻組成物的光酸產生劑(C)之量係組分(A)的 0.5 至 20 質量份，較佳為 1 至 10 質量份。該 PAG 可單獨或以二或更多種之混合物使用。

【0054】該化學放大正光阻組成物的有機溶劑之實施例包括乙二醇單烷基醚，諸如乙二醇單甲基醚及乙二醇單乙基醚；乙二醇單烷基醚醋酸酯，諸如乙二醇單甲基醚醋酸酯及乙二醇單乙基醚醋酸酯；丙二醇單烷基醚，諸如丙二醇單甲基醚(PGME)及丙二醇單乙基醚；丙二醇單烷基醚醋酸酯，諸如丙二醇單甲基醚醋酸酯及丙二醇單乙基醚醋酸酯；丙二醇二烷基醚，諸如丙二醇二甲基醚(PGDME)、丙二醇二乙基醚、丙二醇二丙基醚、丙二醇二丁基醚；乳酸酯，諸如乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸異丙酯、乳酸正丁酯、乳酸異丁酯；芳香烴，諸如甲苯及二甲苯；脂肪族羧酸酯，諸如甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸正丙酯、甲酸異丙酯、甲酸正丁酯、甲酸異丁酯、甲酸正戊酯、甲酸異戊酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸異丙酯、醋酸正丁酯(nBA)、醋酸異丁酯(IBA)、醋酸正戊酯、醋酸異戊酯、醋酸正己酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸正丙酯(PP)、丙酸異丙酯、丙酸正丁酯、丙酸異丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸異丙酯、丁酸正丁酯、丁酸異丁酯；酮類，諸如甲基乙基酮、2-庚酮、甲基異丁基酮(MIBK)、乙基丙基酮、正丁基乙基酮、三級丁基乙基酮及環己酮；醚類，諸如異丙基醚、正丁基醚、環戊基甲基醚(CPME)、糠醛、四氫呋喃、二氧六圓及苯并呋喃；醯胺類，諸如N,N-二甲基乙醯胺及N-甲基吡咯啉酮；及內酯類，諸如[γ]-丁內酯([gamma]-butyrolactone)。這些溶劑可單獨或以二或更多種溶劑之混合物使用。

【0055】該化學放大正光阻組成物的至少一種有機溶劑具有黏度在 25℃ 下小於 1.0 毫巴斯卡·秒。該在 25℃ 下具有黏度小於 1.0 毫巴斯卡·秒的有機溶劑實施例包括酮溶劑，諸如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、甲基-正丁基酮、甲基-正戊基酮、二異丁基酮；醚溶劑，諸如二乙基醚、環戊基甲基醚、二丁基醚；脂肪烴溶劑，諸如戊烷、己烷、庚烷、辛烷；環脂族烴溶劑，諸如環己烷、甲基環己烷；芳香烴溶劑，諸如苯、甲苯、二甲苯；酯溶劑，諸如醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸異丙酯、醋酸正丁酯、醋酸異丁酯、醋酸正戊酯、丙酸丙酯；乙二醇溶劑，諸如乙二醇二甲基醚；丙二醇二甲基醚；碳酸二乙酯。

【0056】較佳的有機溶劑組合有丙二醇單甲基醚與丙二醇二甲基醚、丙二醇單甲基醚與甲基異丁基酮、丙二醇單甲基醚與甲基乙基酮、丙二醇單甲基醚與醋酸正丁酯、丙二醇單甲基醚與環戊基甲基醚、丙二醇單甲基醚與丙酸丙酯。

【0057】以重量為基礎，所使用的有機溶劑量想要為總固體量之 1 至 20 倍，更想要為 1 至 15 倍。

【0058】該鹼性化合物(E)的實施例包括一級、二級及三級脂肪族胺、混合胺、芳香族胺、雜環胺、具有羧基的含氮化合物、具有磺醯基的含氮化合物、具有羥基的含氮化合物、具有羥基苯基的含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物及醯亞胺衍生物。

【0059】合適的一級脂肪族胺之實施例包括氨、甲

胺、乙胺、正丙胺、異丙胺、正丁胺、異丁胺、二級丁胺、三級丁胺、戊胺、三級戊胺、環戊胺、己胺、環己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十二烷基胺、鯨蠟胺、亞甲基二胺、乙二胺及四伸乙基五胺。合適的二級脂肪族胺之實施例包括二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二異丙胺、二正丁胺、二異丁胺、二-二級丁胺、二戊胺、二環戊胺、二己胺、二環己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、雙十二烷基胺、二鯨蠟胺、N,N-二甲基亞甲基二胺、N,N-二甲基乙二胺及 N,N-二甲基四伸乙基五胺。合適的三級胺之實施例包括三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三異丁胺、三-二級丁胺、三戊胺、三環戊胺、三己胺、三環己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、三十二烷基胺、三鯨蠟胺、N,N,N',N'-四甲基亞甲基二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基四伸乙基五胺、參[2-(二甲基胺基)乙基]胺、參[2-(異丙基胺基)乙基]胺、N,N-二異丙基-N-甲胺、N,N,N,N,N-五甲基二伸乙基三胺、1,1,4,7,10,10-六甲基三伸乙基四胺、參-(2-(3-甲基-丁氧基)-乙基)-胺、參-(2-己基氧基-乙基)-胺、1,4-二吡雙環[2.2.2]辛烷及三[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺。

【0060】 合適的混合胺之實施例包括二甲基乙基胺、甲基乙基丙基胺、二異丙基甲基胺、N-乙基-N-異丙基-2-丙胺、N-甲基二環己基胺、苈胺、苈乙胺(phenethylamine)及苈基二甲基胺。合適的芳香族及雜環胺之實施例包括苈胺衍生物(例如，苈胺、N-甲基苈胺、N-乙基苈胺、N-

丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二硝基苯胺、3,5-二硝基苯胺及 N,N-二甲基甲苯胺)、二苯基(對-甲苯基)胺、甲基二苯基胺、三苯胺、苯二胺、參-(2-苯氧基-乙基)-胺、蔡胺、二胺基蔡、吡咯衍生物(例如，吡咯、2H-吡咯、1-甲基吡咯、2,4-二甲基吡咯、2,5-二甲基吡咯及 N-甲基吡咯)、噁唑衍生物(例如，噁唑及異噁唑)、噻唑衍生物(例如，噻唑及異噻唑)、咪唑衍生物(例如，咪唑、4-甲基咪唑及 4-甲基-2-苯基咪唑)、吡啶衍生物、呋咕衍生物、吡咯啉衍生物(例如，吡咯啉及 2-甲基-1-吡咯啉)、吡咯啉衍生物(例如，吡咯啉、N-甲基吡咯啉、吡咯啉酮及 N-甲基吡咯啉酮)、咪唑啉衍生物、咪唑啉衍生物、吡啶衍生物(例如，吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-(1-丁基戊基)吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3-甲基-2-苯基吡啶、4-三級丁基吡啶、二苯基吡啶、苄基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、二甲氧基吡啶、1-甲基-2-吡啶、4-吡咯啉并吡啶、1-甲基-4-苯基吡啶、2-(1-乙基丙基)吡啶、胺基吡啶及二甲基胺基吡啶)、嗒吡衍生物、噻啉衍生物、吡吡衍生物、吡啶啉衍生物、吡啶啉衍生物、哌啶衍生物(例如，N-(2-丙醇)-3,5-二羥基哌啶)、哌吡衍生物、嗎福啉衍生物、吡啶衍生物、異吡啶衍生物、1H-吡啶衍生物、吡啶啉衍生物、噻啉衍生物(例如，噻啉及 3-噻啉碳腈)、異噻啉衍生物、啉啉衍生物、

喹唑啉衍生物、喹喏啉衍生物、呋咩衍生物、嘌呤衍生物、蝶啶衍生物、呋唑衍生物、啡啶衍生物、吡啶衍生物、啡咩衍生物、1,10-啡咩衍生物、腺嘌呤衍生物、腺苷酸衍生物、鳥嘌呤衍生物、鳥嘌呤核苷衍生物、尿嘧啶衍生物及尿嘧啶核苷衍生物。

【0061】合適的具有羧基之含氮化合物的實施例包括胺基苯甲酸、吡啶羧酸及胺基酸衍生物(例如，菸鹼酸、丙胺酸、藻胺酸(alginate)、天冬胺酸、麩胺酸、甘胺酸、組胺酸、異白胺酸、甘胺醯基白胺酸、白胺酸、甲硫胺酸、苯丙胺酸、蘇胺酸、離胺酸、3-胺吡咩-2-羧酸及甲氧基丙胺酸)。合適的具有磺醯基之含氮化合物的實施例包括 3-吡啶磺酸及對-甲苯磺酸吡咩。合適的具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物及醇性含氮化合物的實施例包括 2-羥基吡啶、胺基甲酚、2,4-喹咩二醇、3-吡啶甲醇水合物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三異丙醇胺、2,2'-亞胺基二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺基-1-丙醇、4-胺基-1-丁醇、4-(2-羥乙基)嗎福咩、2-(2-羥乙基)吡啶、1-(2-羥乙基)哌咩、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]哌咩、哌啶乙醇、1-(2-羥乙基)吡咯啶、1-(2-羥乙基)-2-吡咯啶酮、3-哌啶基-1,2-丙二醇、3-吡咯啶基-1,2-丙二醇、8-羥基吡咯啶、3-喹咩醇(3-quinuclidinol)、3-唆醇(3-tropanol)、1-甲基-2-吡咯啶乙醇、1-吡啶乙醇、N-(2-羥乙基)酞醯亞胺及 N-(2-羥乙基)異菸鹼醯胺。合適的醯胺衍生物之實施例包括甲醯胺、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、丙醯胺及苯醯胺。合適的醯亞胺衍生物包括酞醯亞胺、琥珀醯亞胺及馬來醯亞胺。

【0062】該鹼性化合物可單獨或以二或更多種之混合物使用。該鹼性化合物(E)的配製量較佳為每 100 質量份之組分(A) 0 至 2 份，及更佳為 0.01 至 1 質量份。多於 2 份的鹼性化合物可造成敏感度太低。

【0063】若須要時，根據本發明之化學放大正光阻組成物可進一步包括其它添加劑，諸如染料、平整劑、黏著輔助劑及界面活性劑。該界面活性劑的實施例包括非離子界面活性劑，例如，聚氧乙烯烷基醚，諸如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鯨蠟基醚及聚氧乙烯油烯基醚；聚氧乙烯烷基芳基醚，諸如聚氧乙烯辛基酚醚及聚氧乙烯壬基酚醚；聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物；脫水山梨醇脂肪酸酯，諸如單月桂酸脫水山梨醇酯、單棕櫚酸脫水山梨醇酯及單硬脂酸脫水山梨醇酯；及聚氧乙烯脫水山梨醇脂肪酸酯，諸如聚氧乙烯單月桂酸脫水山梨醇酯、聚氧乙烯單棕櫚酸脫水山梨醇酯、聚氧乙烯單硬脂酸脫水山梨醇酯、聚氧乙烯三油酸脫水山梨醇酯及聚氧乙烯三硬脂酸脫水山梨糖醇酯；氟化學界面活性劑，諸如 EFTOP EF301、EF303 及 EF352 (Tohkem Products Co., Ltd.)，Megafac F171、F172、F173 及 F-563 (DIC Corp.)，Fluorad FC-430 及 FC-431 (Sumitomo 3M Co., Ltd.)，Surfynol E1004 (Nissin Chemical Industry Co., Ltd.)，Asahiguard AG710、Surflon

S-381、S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106、KH-10、KH-20、KH-30 及 KH-40(AGC Seimi Chemical Co., Ltd.)；有機矽烷聚合物，KP341、X-70-092、X-70-093 及 KF-53(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)；丙烯酸或甲基丙烯酸，Polyflow No. 75 及 No. 95(Kyoeisha Ushi Kagaku Kogyo Co., Ltd.)。尤其是，FC-430、Surflon S-381、Surfynol E1004、KH-20 及 F-563 較佳。這些界面活性劑可單獨或以混合物使用。

【0064】在該化學放大光阻組成物中，該界面活性劑之配製量最高為每 100 質量份的組分(A) 2 份，及較佳為最高 1 質量份。

[實施例]

【0065】提供下列實施例以非為限制地闡明本發明。沒有進一步詳細闡述，咸信熟習該項技術者可使用前述描述將本發明利用至其最大程度。因此，下列較佳特定具體實例全然欲解釋為闡明用，及無論如何不以任何方式限制本揭示的剩餘部分。除非其它方面有特別描述，否則“份”代表質量份及“%”代表質量%。

【0066】實施例 1 至 18

根據顯示在表 1 的調配物，藉由選擇一聚合物作為基底樹脂、一酸產生劑、一鹼性化合物及一界面活性劑來製備一化學放大正光阻組成物，將其溶解在有機溶劑中及讓其過濾過一具有孔洞尺寸 0.05 微米的膜。將該化學放大正光阻組成物旋轉塗佈在 8 英吋矽晶圓(Mark-8, Tokyo Electron Ltd.)上及在 150℃ 下預烘烤 180 秒以移除

溶劑，形成一具有膜厚度 9 微米之化學放大正光阻膜。抗裂性測試結果顯示在表 2 中。

【0067】藉由將該化學放大正光阻組成物給料至 8 英吋矽晶圓(Mark-8, Tokyo Electron Ltd.)及在 150°C 下預烘烤 180 秒以移除溶劑，形成一膜厚度 7.5 微米的光阻膜。使用 KrF 步繼器 FPA 3000-EX5(Canon Inc.)，經由標線讓該光阻膜曝露至 KrF 射線。在 110°C 下烘烤(PEB)該光阻膜 180 秒及以 2.38 重量%氫氧化四甲基銨水溶液(AZ300MIF Developer)顯影。特別是，藉由下列進行顯影：將顯影劑給料至基材 5 秒同時旋轉該基材，及讓該顯影劑靜態保持在該光阻膜上 90 秒。接著此，以去離子水沖洗及乾燥。使用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察產生自該顯影的光阻圖案。此將確認該圖案是否有變形及/或塌陷及浮渣之存在及圖案輪廓。結果顯示在表 2 中。

【0068】比較例 1 至 9

除了使用與顯示在表 1 中不同的聚合物或不同的調配物外，如實施例般製備一化學放大正光阻組成物，將其溶解在有機溶劑中及過濾過一具有孔洞尺寸 0.05 微米的膜。將該化學放大正光阻組成物旋轉塗佈在 8 英吋矽晶圓(Mark-8, Tokyo Electron Ltd.)上及在 150°C 下預烘烤 180 秒以移除溶劑，形成一具有膜厚度 9 微米之化學放大正光阻膜。抗裂性測試結果顯示在表 2 中。

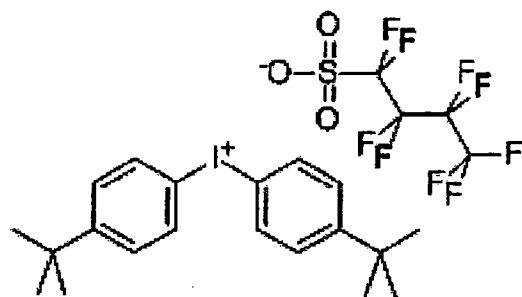
【0069】如實施例般進行該光阻圖案之製備及其觀察。結果顯示在表 2 中。

【0070】實施例 19 至 24 及比較例 10

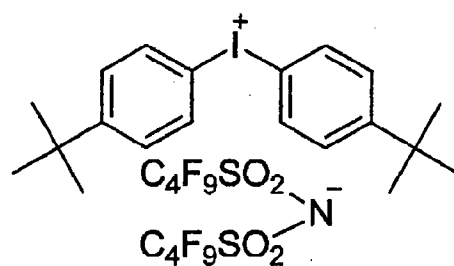
根據顯示在表 1 的調配物，藉由選擇一聚合物作為基底樹脂、一酸產生劑、一鹼性化合物及一界面活性劑製備一化學放大正光阻組成物，將其溶解在有機溶劑中及過濾過一具有孔洞尺寸 0.05 微米的膜。將該組成物的黏度調整至在 25℃ 下 98 毫巴斯卡·秒。以 1000 rpm 將該化學放大正光阻組成物旋轉塗佈在 8 英吋矽晶圓 (Mark-8, Tokyo Electron Ltd.) 上及於 150℃ 下預烘烤 180 秒以移除溶劑，形成一化學放大正光阻膜。使用 Spectrometric Film Thickness Measurement System VM-1210 (Screen Semiconductor Solutions Co., Ltd.) 測量膜厚度。結果顯示在表 3 中。

【0071】實施例 25 及比較例 11

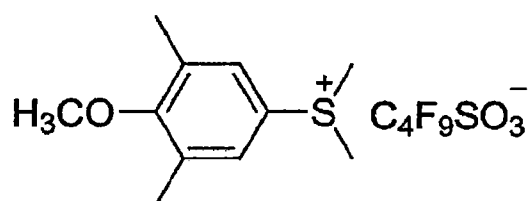
藉由將該化學放大正光阻組成物給料至 8 英吋矽晶圓 (Mark-8, Tokyo Electron Ltd.) 形成一光阻膜及在 150℃ 下預烘烤 180 秒以移除溶劑。使用 VM-1210 (Screen Semiconductor Solutions Co., Ltd.) 測量膜厚度。使用 KrF 步繼器 FPA 3000-EX5 (Canon Inc.)，經由標線將該 7.5 微米光阻膜曝露至 KrF 射線。將該經曝光的矽晶圓保持在無塵室 (25℃, 50%RH) 中 1 分鐘及 30 分鐘。在 110℃ 下烘烤 (PEB) 該 7.5 微米光阻膜 180 秒及以 2.38 重量 % 氫氧化四甲基銨水溶液 (AZ300MIF Developer) 顯影。使用 SEM 進行圖案輪廓觀察及圖案的線與間隔尺寸之測量。



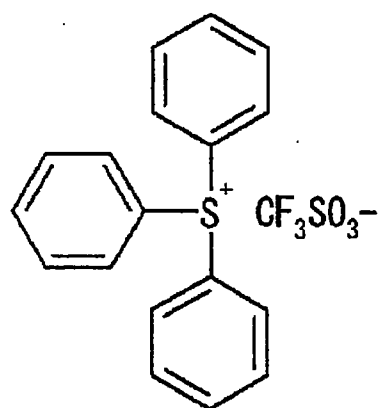
(PAG-1)



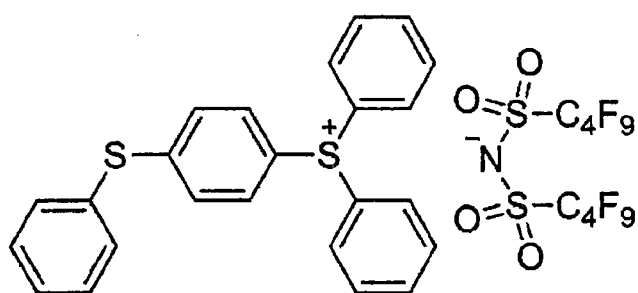
(PAG-2)



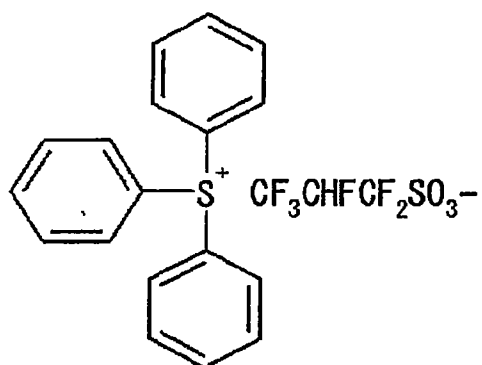
(PAG-3)



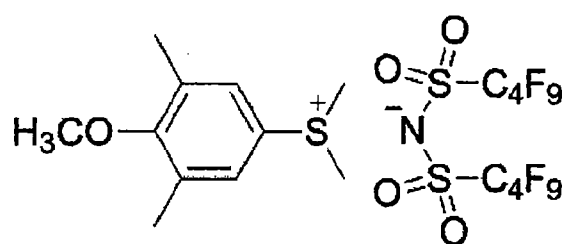
(PAG-4)



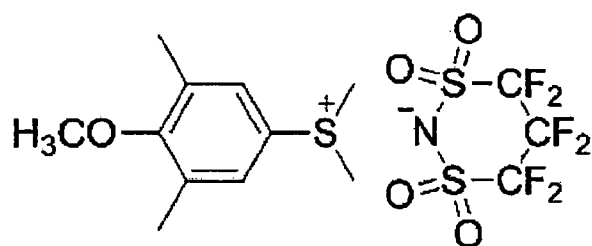
(PAG-5)



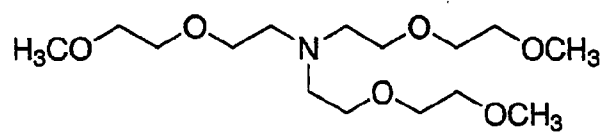
(PAG-6)



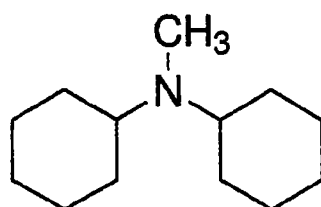
(PAG-7)



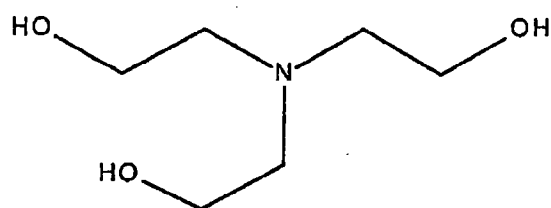
(PAG-8)



(Base-1)



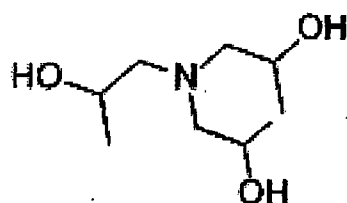
(Base-2)



(Base-3)



(Base-4)



(Base-5)

Lutonal M40 : 聚乙 烯 基 甲 基 醚 Mw 50,000
(BASF)

Mowital B16H : 聚乙 烯 基 縮 丁 醛 Mw
10,000-20,000 (Kuraray Co., Ltd.)

RS700 : 聚 醚 酯 Mw 550 (ADEKA Co.)

【0072】 合 成 實 施 例 1

在 100 克二氧六環中，溶解 60 克乙 烯 基 酚、21.3 克丙 烯 酸 三 級 丁 酯 及 17.3 克 苯 乙 烯，然後對其加入 8.3 克 2,2'-偶 氮 雙 異 丁 腈，在此之後，以 氮 氣 對 所 產 生 的 溶 液 吹 泡 30 分 鐘。之後，將該溶液加熱至 60℃，同時繼續吹泡七小時以實現聚合。在聚合後，將該溶液傾入大量己烷中以讓該聚合物凝結，然後回收該聚合物。將該聚合物溶解在丙酮中，然後將所產生的溶液再次傾入己烷中以讓該聚合物凝結。重覆此操作數次以完全移除未

反應的單體，在此之後，於 50℃ 下在真空中乾燥該聚合物過夜。如此獲得之聚合物係白色及產率係 58%。由 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析，已偵測到該聚合物的組成物係乙烯基酚、丙烯酸三級丁酯及苯乙烯以大約 3 : 1 : 1 之比例共聚合。Mw 係 12,000 及 Mw/Mn 係 2.8。於此之後，此聚合物指為聚合物(1)。

【0073】合成實施例 2

在 100 克二氧六環中，溶解 50 克乙烯基酚、14.8 克甲基丙烯酸三級丁酯及 21.7 克苯乙烯，然後對其加入 7.7 克 2,2'-偶氮雙異丁腈，在此之後，以氮氣對所產生的溶液吹泡 30 分鐘。之後，將該溶液加熱至 60℃，同時繼續吹泡十小時以實現聚合。在聚合後，將該溶液傾入大量己烷中以讓該聚合物凝結，然後回收該聚合物。將該聚合物溶解在丙酮中，然後將所產生的溶液再次傾入己烷中以讓該聚合物凝結。重覆此操作數次以完全移除未反應的單體，在此之後，於 50℃ 下在真空中乾燥該聚合物過夜。如此獲得之聚合物係白色及產率係 58%。由 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析，已偵測到該聚合物的組成物係乙烯基酚、甲基丙烯酸三級丁酯及苯乙烯以大約 4 : 1 : 2 之比例共聚合。Mw 係 36,000 及 Mw/Mn 係 3.2。於此之後，此聚合物指為聚合物(2)。

【0074】合成實施例 3

在 100 克二氧六環中，溶解 60 克乙烯基酚、9.1 克丙烯酸三級丁酯及 25.2 克 4-三級丁氧基苯乙烯，然後對其加入 8.3 克 2,2'-偶氮雙異丁腈，在此之後，以氮氣對

所產生的溶液吹泡 30 分鐘。之後，將該溶液加熱至 60℃，同時繼續吹泡七小時以實現聚合。在聚合後，將該溶液傾入大量己烷中以讓該聚合物凝結，然後回收該聚合物。將該聚合物溶解在丙酮中，然後將所產生的溶液再次傾入己烷中以讓該聚合物凝結。重覆此操作數次以完全移除未反應的單體，在此之後，於 50℃ 下在真空中乾燥該聚合物過夜。如此獲得之聚合物係白色及產率係 62%。由 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析，已偵測到該聚合物的組成物係乙烯基酚、丙烯酸三級丁酯及 4-三級丁氧基苯乙烯以大約 7:1:2 之比例共聚合。 M_w 係 12,200 及 M_w/M_n 係 2.9。於此之後，此聚合物指為聚合物(3)。

【0075】分子量測量

藉由凝膠滲透層析法(GPC)，使用 GPC 管柱及在包括流速 1.0 毫升/分鐘、溶析溶劑四氫呋喃及管柱溫度 40℃ 之分析條件下，使用單分散的聚苯乙烯作為標準來測定重量平均分子量。

【0076】黏度測量

藉由 Cannon-Fenske 黏度計(VMC-45, Rigo Co., Ltd.)，在 25℃ 下測量黏度。

【0077】抗裂性測試

藉由將該化學放大正光阻組成物給料至 8 英吋矽晶圓(Mark-8, Tokyo Electron Ltd.)形成一光阻膜及在 150℃ 下預烘烤 180 秒以移除溶劑。使用 Spectrometric Film Thickness Measurement System VM-1210 (Screen Semiconductor Solutions Co., Ltd.)測量膜厚度。使用光

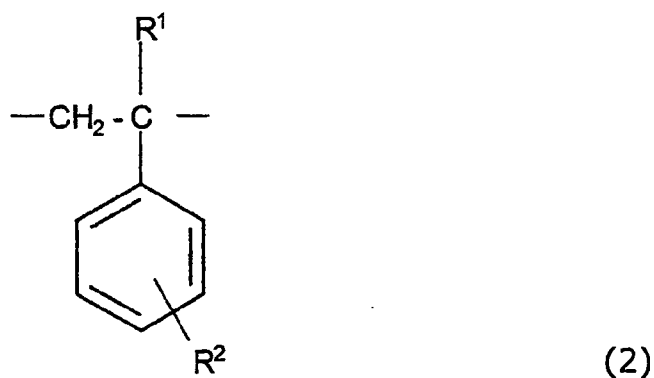
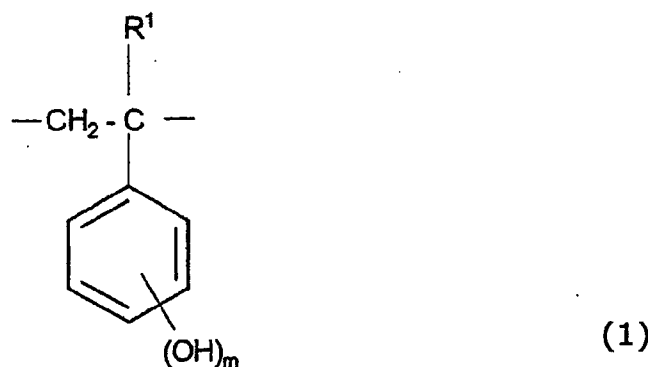
學顯微鏡觀察該光阻膜表面。

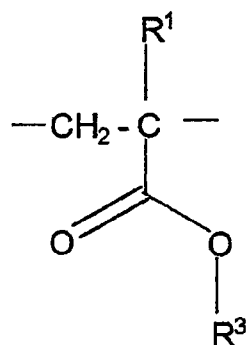
【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種化學放大正光阻組成物，其包含：(A)一可溶於鹼樹脂，(B)至少一種選自於由可溶於鹼的乙烯基樹脂及含有酸可解離基團的乙烯基樹脂所組成之群的塑化劑，(C)光酸產生劑、(D)有機溶劑、及(E)鹼性化合物，該可溶於鹼樹脂(A)包括包含有由通式(1)、通式(2)及通式(3)所表示的重覆單元且具有重量平均分子量 1,000 至 200,000 之聚合物：





(3)

其中 R^1 係氫、烷基或鹵素； R^2 係氫或烷基； R^3 係 C4-C12 三級烷基；m 係正整數 1 至 5；

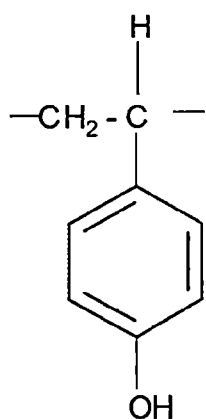
在該組成物中的該塑化劑(B)的量係相對於每 100 質量份的該可溶於鹼樹脂(A)為 2-10 質量份；

在該組成物中的該光酸產生劑(C)的量係相對於每 100 質量份的該可溶於鹼樹脂(A)為 1-10 質量份；

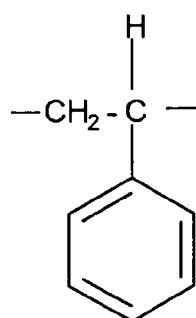
在該組成物中的該鹼性化合物(E)的量係相對於每 100 質量份的該可溶於鹼樹脂(A)為 0.01-1 質量份；

該有機溶劑(D)係有機溶劑的組合，其係選自以下之群組：丙二醇單甲基醚與丙二醇二甲基醚、丙二醇單甲基醚與甲基異丁基酮、丙二醇單甲基醚與甲基乙基酮、丙二醇單甲基醚與醋酸正丁酯、丙二醇單甲基醚與環戊基甲基醚、丙二醇單甲基醚與丙酸丙酯；

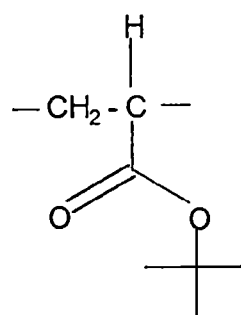
包含在該可溶於鹼樹脂(A)中之包含有由通式(1)、通式(2)及通式(3)所表示的重覆單元之聚合物係包含有由式(4)、式(5)及式(6)所表示的重覆單元且具有重量平均分子量 4,000 至 200,000 之聚合物，



(4)



(5)



(6)；及

該可溶於鹼的乙烯基樹脂及含有酸可解離基團的
 乙烯基樹脂(B)係選自於聚乙烯醚、聚乙烯基縮丁醛及
 聚醚酯及其混合物。

- 2.如請求項 1 之化學放大正光阻組成物，其中該可溶於
 鹼的乙烯基樹脂及該含有酸可解離基團的乙烯基樹脂
 (B)具有重量平均分子量 500 至 200,000。
- 3.如請求項 1 或 2 的化學放大正光阻組成物，其中該有

機溶劑包含一具有黏度在 25℃ 下小於 1.0 毫巴斯卡·秒的溶劑。

4. 一種如請求項 1 至 3 之任一項的化學放大正光阻組成物之用途，其係使用來製造半導體裝置。
5. 一種用以形成光阻圖案的方法，其包含：
 - a) 將如請求項 1 之化學放大正光阻組成物塗佈到基材上，並預烘烤以形成一光阻膜；
 - b) 經由光罩，將該光阻膜曝露至具有波長最高 500 奈米的 UV 輻射；及
 - c) 選擇性烘烤，並以顯影劑顯影，以形成光阻圖案。
6. 如請求項 5 之用以形成光阻圖案的方法，其中該 UV 輻射具有波長 248 奈米。
7. 如請求項 5 或 6 之用以形成光阻圖案的方法，其中該化學放大正光阻組成物的黏度小於 100 毫巴斯卡·秒，以形成膜厚為 2 至 20 微米的光阻膜。
8. 一種半導體裝置製造方法，其包含如請求項 5 至 7 中任一項之用以形成光阻圖案的方法。