

申請日期	90 年 2 月 14 日
案 號	90103290
類 別	G03F 7/039, H01L 21/627

A4
C4

573225

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	化學放大正型光阻組成物
	英 文	Chemically amplified positive resist composition
二、發明 創作人	姓 名	(1) 上谷保則 (2) 藤島浩晃 (3) 高田佳幸
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國大阪府豐中市曾根東町二一一〇一二一 二三一
	住、居所	(2) 日本國大阪府豐中市曾根東町二一一一七 四〇一 (3) 日本國大阪府豐中市曾根東町二一一一七 一〇八
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 住友化學工業股份有限公司 住友化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國大阪府中央區北浜四丁目五番三三號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 米倉弘昌

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本 2000 年 2 月 28 日 2000-051018 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種化學放大正型光阻組成物而彼係使用於半導體的微加工。

一般而言，使用光阻組成物的光刻技術方法已採用於半導體的微加工中。在光刻技術中，理論上，可由降低曝露之波長而改進解析度，如由瑞雷 (Rayleigh's) 方程式表現的繞射限制。波長 436 nm 之 g - 線，波長 365 nm 之 i - 線，及波長 248 nm 之 KrF 激發器雷射，已採用作為使用於半導體生產的光刻技術之曝露光源。因此，波長已逐年變得較短。彼具有波長 193 nm 之 ArF 激發器雷射係考量為有希望作為下一代的曝露光源。

使用在 ArF 激發器雷射曝露機器之中，或使用較短波長光源的曝露機器之鏡頭，具有較短的壽期，相較於慣常的曝露光源之鏡頭。據此，曝露於 ArF 激發器雷射光下較短的時間之需求係令人滿意的。為此緣故，必須增進光阻之敏感性。因此，已使用所謂的化學放大型光阻，其使用由於曝露而產生的酸之催化作用，且含有內含可由酸切斷之基團的樹脂。

合意地，目前已知，使用在 ArF 激發器雷射曝露之光阻中的樹脂不具有芳香環以確保光阻的透明度，但帶有脂環族環以代替芳香環而此係為了給予乾燥蝕刻抗性。各種的樹脂如那些敘述於 Journal of Photopolymer Science 及 Technology, Vol. 9, No. 3, 頁次 387-398 (1996) 作者為 D. C. Hofer，係迄今為止已知的樹脂。同時，使用供選擇的共聚

五、發明說明（ 2 ）

物而彼係由源自脂環族烯烴聚合單位及源自不飽和二－羧酸酐的聚合單位所組成，此係在用於 A r F 激發器雷射光刻技術的光阻之中，敘述於 Proc. SPIE, Vol. 2724, 頁次 355-364(1996), 作者為 T. I. Wallow 等人。

然而，使用該慣常的樹脂，在顯影方法中由於不充分的黏著將易於發生圖樣剝離，尤其是當彼極性不充分時。

本發明目的之一在提供一種化學放大正型光阻組成物，其中內含樹脂成分及酸產生劑，其係適用於利用 A r F、K r F 或其類似者的激發器雷射光刻技術，且有令人滿意的各種卓越的光阻性能特性如敏感性及解析度，且尤其是，具有卓越的對基材之黏著。

本案發明人已發現對基材之黏著之改進可經由使用樹脂而彼具有源自 2－烷基－2－金剛烷基－（甲基）丙烯酸酯的聚合單位，彼係源自不飽和二－羧酸酐的聚合單位、源自脂環族烯烴及其類似者的聚合單位作為部分的聚合單位，彼係在組成一種化學放大正型光阻組成物的樹脂中，且提出專利申請（J P－A－1 1－3 0 5 4 4 4）。彼已執行進一步的研究，且結果已發現彼具有聚合單位源自 3－羥基－1－金剛烷基－（甲基）丙烯酸酯的特定樹脂，除上述之聚合單位之外，係較有效的可改進對基材之黏著。如此完成本發明。

本發明概要

本發明提供化學放大正型光阻組成物，其中包含樹脂

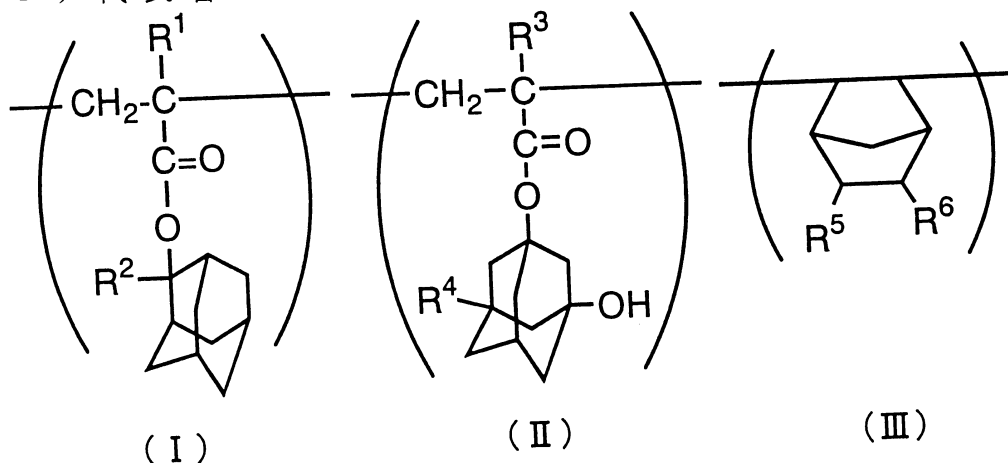
五、發明說明 (3)

(X)，其本身不溶於鹼但當與酸作用將變得可溶於鹼中，且具有

(a) 聚合單位，彼係源自 (甲基) 丙烯酸 2 - 烷基 - 2 - 金剛烷酯，由式 (I) 代表者，

(b) 聚合單位，彼係源自 (甲基) 丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯，由式 (I I) 代表者，

(c) 聚合單位，彼係源自脂環族烯烴，由式 (I I I) 代表者：



其中 R^1 及 R^3 係各自獨立代表氫或甲基， R^2 代表烷基， R^4 代表氫或羥基，且 R^5 及 R^6 係各自獨立代表氫、帶有 1 至 3 個碳原子的烷基、帶有 1 至 3 個碳原子的羥烷基、羧基、氰基或由 $-C(=O)O R^7$ 代表的基團，其中 R^7 代表醇殘基，或 R^5 及 R^6 共同形成由

$-C(=O)O C(=O)-$ 代表的羧酸酐殘基，及

(d) 源自不飽和二羧酸酐的聚合單位而此二羧酸酐係選自順丁烯二酸酐及分解烏頭酸酐者；及

酸產生劑 (Y)。

五、發明說明 (5)

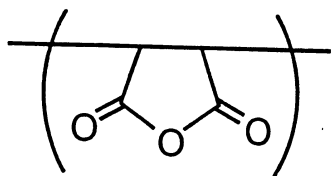
、羧基、氰基或由 $-COOR^7$ 代表的羧酸酯殘基，其中 R^7 代表醇殘基。供選擇地， R^5 及 R^6 可共同形成由 $-C(=O)OC(=O)-$ 代表的羧酸酐殘基。由 R^5 或 R^6 代表的烷基之實施例包含甲基、乙基及丙基。由 R^5 及 R^6 代表的羥烷基之實施例包含羥甲基及 2-羥乙基。由 R^7 代表的醇殘基之實施例包含未取代的或經取代烷基而彼具有約 1 至 8 個碳原子及 2-酮基嗎茂烷-3-或-4-基。此經取代烷基之取代基之實施例包含羥基及脂環族羥殘基。由 R^5 及 R^6 代表的羧酸酯殘基 $-COOR^7$ ，彼特定的實施例包含甲氧羰基、乙氧羰基、2-羥基乙氧羰基、第三-丁氧基羰基、2-氧基嗎茂烷-3-基氧基羰基、2-氧基嗎茂烷-4-基氧基羰基、1,1,2-三甲基丙氧基羰基、1-環己基-1-甲基乙氧羰基、1-(4-甲基環己基)-1-甲基乙氧羰基、及 1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙氧羰基。

用於衍生式 (I I I) 聚合單位的單體之實施例包含 2-原冰片烯、2-羥基-5-原冰片烯、5-原冰片烯-2-羧酸、甲基 5-原冰片烯-2-羧酸酯、第三-丁基 5-原冰片烯-2-羧酸酯、1-環己基-1-甲基乙基 5-原冰片烯-2-羧酸酯、1-(4-甲基環己基)-1-甲基乙基 5-原冰片烯-2-羧酸酯、1-(4-羥基環己基)-1-甲基乙基 5-原冰片烯-2-羧酸酯、1-甲基-1-(4-酮基環己基)乙基 5-原冰片烯-2-羧酸酯、1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙基 5

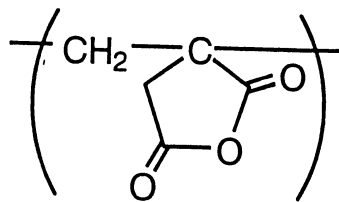
五、發明說明 (6)

— 原冰片烯 — 2 — 羧酸酯、1 — 甲基環己基 5 — 原冰片烯 — 2 — 羧酸酯、2 — 甲基 — 2 — 金剛烷基 5 — 原冰片烯 — 2 — 羧酸酯、2 — 乙基 — 2 — 金剛烷基 5 — 原冰片烯 — 2 — 羧酸酯、2 — 羥基 — 1 — 乙基 5 — 原冰片烯 — 2 — 羧酸酯、5 — 原冰片烯 — 2 — 甲醇及 5 — 原冰片烯 — 2, 3 — 二羧酸酐。

源自不飽和二羧酸酐的聚合單位而此二羧酸酐係選自順丁烯二酸酐及分解烏頭酸酐者，係由下式 (I V) 或 (V) 代表：



(IV)



(V)

除在下列之外包含在本發明光阻組成物中的樹脂 (X) 可視需要地帶有另一聚合單位：由式 (I) 代表的聚合單位一由式 (I I) 代表的聚合單位、由式 (I I I) 代表的聚合單位及源自不飽和二羧酸酐的聚合單位而此二羧酸酐係選自順丁烯二酸酐及分解烏頭酸酐者。

通常，使用於化學放大正型光阻組成物的樹脂，其本身係不溶的或稍微可溶於鹼中但當與酸作用將變得可溶於鹼中，因為在樹脂中部分的基團將經由酸之作用而分解。在包含在本發明光阻組成物中的樹脂 (X) 之中，在式 (I) 聚合單位中的酯基團將經由酸之作用而分解，且樹脂 (X) 變得可溶於鹼中。因此，本發明光阻組成物可作為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

編

五、發明說明 (7)

正性類型。若有需求，樹脂 (X) 可進一步的帶有另一可經由酸之作用而切斷的聚合單位。

各種的羧酸酯基團可為在該另一聚合單位中的可經由酸之作用而切斷的基團。羧酸酯基團之實施例包含烷基酯類而彼具有約 1 至 6 個碳原子者如第三 - 丁基酯類、乙縮醛類型酯類如甲氧基甲基酯類、乙氧基甲基酯類、1 - 乙氧基乙基酯類、1 - 異丁氧基乙基酯類、1 - 異丙氧基乙基酯類、1 - 乙氧基丙基酯類、1 - (2 - 甲氧基乙氧基) 乙基酯類、1 - (2 - 乙醯氧基乙氧基) 乙基酯類、1 - [2 - (1 - 金剛烷基氧基) 乙氧基] 乙基酯類、1 - [2 - (1 - 金剛烷羰基氧基) 乙氧基] 乙基酯類、四氫 - 2 - 呋喃基酯類及四氫 - 2 - 哌喃基酯類、及脂環族酯類如異冰片基酯類。用於衍生該羧酸酯基團的單體可為丙烯酸類型單體如丙烯酸酯及丙烯酸甲酯、鍵結至羧酸酯基團的脂環族類型單體如原冰片烯羧酸酯、三環癸烯羧酸酯類及四環癸烯羧酸酯類、及脂環族酸酯類而其中丙烯酸或甲基丙烯酸及脂環族基團形成酯基團，如那些敘述於 Journal of Photopolymer Science and Technology, vol.9, No.3, 頁次 447-456 (1996) 作者為 Iwasa 等人。

包含在本發明光阻組成物中的樹脂 (X) 其製作可經由使用下列所作共聚合：(甲基) 丙烯酸 2 - 烷基 - 2 - 金剛烷酯而彼係式 (I) 聚合單位所源起者；

(甲基) 丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯而彼係式 (I I) 聚合單位所源起者；

五、發明說明 (8)

脂環族烯烴而彼係式 (I I I) 聚合單位所源起者；
及

不飽和二羧酸酐，其係選自順丁烯二酸酐及分解烏頭酸酐者；及

若有需求，隨意的單體。

通常較佳者 (甲基) 丙烯酸 2 - 烷基 - 2 - 金剛烷酯之量在 5 至 60 % m o l ， (甲基) 丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯之用量在 5 至 50 % m o l ，及脂環族烯烴與不飽和二羧酸酐之總用量在 10 至 90 % m o l ，基於使用於共聚合中 所有單體 的總量，雖然較佳的範圍可變化而取決於用於圖樣化曝露輻射線之種類及使用的隨意的單體之種類，若有需求。通常，脂環族烯烴與不飽和二羧酸酐形成更迭共聚物。其係有利的 (甲基) 丙烯酸 2 - 烷基 - 2 - 金剛烷酯、脂環族烯烴與不飽和二羧酸酐之總用量在 40 % m o l 或更多，更佳者在 50 % m o l 或更多，基於包含使用於共聚合中隨意的單體的所有單體之總量。 (甲基) 丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯而彼係式 (I I) 聚合單位所源起者，彼用量宜在 5 - 40 % m o l ，基於使用於共聚合中所有單體的總量。

此共聚合可依據慣常的方法執行。例如，樹脂 (X) 可得自將單體溶解在有機溶劑之中，然後在聚合起始劑存在下執行聚合反應，此起始劑如偶氮基化合物。偶氮基化合物之實施例包含 2, 2' - 偶氮基雙異丁腈及 2, 2' - 偶氮基雙 (丙酸 2 - 甲酯) 。其係有利的，於聚合反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (9)

完成之後，將反應產物經由再沈澱或其類似者作純化。

爲另一成分的酸產生劑，係其分解產生酸係經由將此成分本身或包含此成分的光阻組成物照射以放射性的射線如光及電子束。自酸產生劑所產生的酸作用在樹脂上，以分解其係經由存在於樹脂中的酸之作用而分解的基團。該酸產生劑之實施例包含鎘鹽化合物、有機鹵素化合物、碲化合物、及磺酸鹽化合物。尤其是，可提及以下化合物：聯苯基碘鎘三氟甲烷磺酸鹽、4-甲氧基苯基苯基碘鎘六氟鎂酸鹽、4-甲氧基苯基苯基碘鎘三氟甲烷磺酸鹽、雙(4-第三-丁基苯基)碘鎘四氟硼酸鹽、雙(4-第三-丁基苯基)碘鎘六氟磷酸鹽、雙(4-第三-丁基苯基)碘鎘六氟鎂酸鹽、雙(4-第三-丁基苯基)碘鎘三氟甲烷磺酸鹽、苯基銻六氟磷酸鹽、苯基銻六氟鎂酸鹽、苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、4-甲氧基苯基聯苯基銻六氟鎂酸鹽、4-甲氧基苯基聯苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、對-甲苯基聯苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、對-甲苯基聯苯基銻全氟丁烷磺酸鹽、對-甲苯基聯苯基銻全氟辛烷磺酸鹽、2,4,6-三甲基苯基聯苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、4-第三-丁基苯基聯苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、4-苯基噻吩基聯苯基銻六氟磷酸鹽、4-苯基噻吩基聯苯基銻六氟鎂酸鹽、1-(2-萘甲醯基甲基)硫氧雜環戊烷鎘鹽六氟鎂酸鹽、1-(2-萘甲醯基甲基)硫氧雜環戊烷鎘鹽三氟甲烷磺酸鹽、4-羥基-1-萘基二甲基銻六氟鎂酸鹽、4-羥基-1-萘基二甲基銻三氟甲烷磺酸鹽、2-甲基-4

五、發明說明 (10)

， 6 - 雙 (三 氯 甲 基) - 1 ， 3 ， 5 - 三 噁 、 2 ， 4 ， 6
 - 三 (三 氯 甲 基) - 1 ， 3 ， 5 - 三 噁 、 2 - 苯 基 - 4 ，
 6 - 雙 (三 氯 甲 基) - 1 ， 3 ， 5 - 三 噁 、 2 - (4 - 氯
 苯 基) - 4 ， 6 - 雙 (三 氯 甲 基) - 1 ， 3 ， 5 - 三 噁 、
 2 - (4 - 甲 氧 基 苯 基) - 4 ， 6 - 雙 (三 氯 甲 基) - 1
 ， 3 ， 5 - 三 噁 、 2 - (4 - 甲 氧 基 - 1 - 萘 基) - 4 ，
 6 - 雙 (三 氯 甲 基) - 1 ， 3 ， 5 - 三 噁 、 2 - (苯 并 [
 d] [1 ， 3] 二 噁 茂 烷 - 5 - 基) - 4 ， 6 - 雙 (三 氯
 甲 基) - 1 ， 3 ， 5 - 三 噁 、 2 - (4 - 甲 氧 基 苯 乙 烯 基
) - 4 ， 6 - 雙 (三 氯 甲 基) - 1 ， 3 ， 5 - 三 噁 、 2 -
 (3 ， 4 ， 5 - 三 甲 氧 基 苯 乙 烯 基) - 4 ， 6 - 雙 (三 氯
 甲 基) - 1 ， 3 ， 5 - 三 噁 、 2 - (3 ， 4 - 二 甲 氧 基 苯
 乙 烯 基) - 4 ， 6 - 雙 (三 氯 甲 基) - 1 ， 3 ， 5 - 三 噁
 、 2 - (2 ， 4 - 二 甲 氧 基 苯 乙 烯 基) - 4 ， 6 - 雙 (三
 氯 甲 基) - 1 ， 3 ， 5 - 三 噁 、 2 - (2 - 甲 氧 基 苯 乙 烯
 基) - 4 ， 6 - 雙 (三 氯 甲 基) - 1 ， 3 ， 5 - 三 噁 、 2
 - (4 - 丁 氧 基 苯 乙 烯 基) - 4 ， 6 - 雙 (三 氯 甲 基) -
 1 ， 3 ， 5 - 三 噁 、 2 - (4 - 戊 氧 基 苯 乙 烯 基) - 4 ，
 6 - 雙 (三 氯 甲 基) - 1 ， 3 ， 5 - 三 噁 、 聯 苯 基 二 碲 、
 二 - 對 甲 苯 基 二 碲 、 雙 (苯 基 磺 醯 基) 重 氮 基 甲 烷 、 雙 (
 4 - 氯 苯 基 磺 醯 基) 重 氮 基 甲 烷 、 雙 (對 - 甲 苯 基 磺 醯 基)
) 重 氮 基 甲 烷 、 雙 (4 - 第 三 - 丁 基 苯 基 磺 醯 基) 重 氮 基
 甲 烷 、 雙 (2 ， 4 - 二 甲 苯 基 磺 醯 基) 重 氮 基 甲 烷 、 雙 (
 環 己 基 磺 醯 基) 重 氮 基 甲 烷 、 (苯 甲 基) (苯 基 磺 醯 基)

五、發明說明 (11)

重氮基甲烷、1-苯甲基-1-苯基甲基對-甲苯磺酸鹽 (所謂的二苯乙二酮甲苯磺醯鹽)、2-苯甲基-2-羥基-2-苯基乙基對-甲苯磺酸鹽 (所謂的 α -羥甲基二苯乙二酮甲苯磺醯鹽)、1,2,3-次苄基三甲烷磺酸鹽、2,6-二硝基苄基對-甲苯磺酸鹽、2-硝基苄基對-甲苯磺酸鹽、4-硝基苄基對-甲苯磺酸鹽、N-(苯基磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)酞醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)-5-原冰片烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)萘醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯氧基)萘醯亞胺，及其類似者。

彼亦已知的，一般在化學放大正型光阻組成物之中，由於與曝露後離開酸的相關去活化所導致的性能劣化，可能經由加入鹼性化合物而降低，特別是鹼性的其中內含氮的有機化合物如胺類作為抑制劑。彼亦較佳的，在本發明中加入該鹼性化合物。用作為抑制劑的鹼性化合物具體之實施例包含由下式代表者：

訂

線

五、發明說明 (13)

由 A 代表的伸烷基可帶有約 1 至 6 個碳原子且可為直鏈的或分枝的。

本發明光阻組成物宜含有樹脂 (X) 而彼用量範圍在 80 至 99.9 % 重量比，及酸產生劑 (Y) 用量在 0.1 至 20 % 重量比，基於樹脂 (X) 及酸產生劑 (Y) 的總量。當以鹼性化合物用作抑制劑，彼較佳者內含用量在 0.0001 至 0.1 % 重量比，基於光阻組成物中固體成分之總重量。若須要，此組成物亦可含有各種添加劑如敏化劑、溶解抑制劑、除了樹脂 (X) 之外的樹脂、界面活性劑、安定劑、及染料，只要無損於本發明目標。

本發明光阻組成物一般變為光阻溶液，在一狀態其中將上述的成分溶於溶劑中而施用在基材如矽晶圓上。在此使用的溶劑為可溶解各成分者，具有合適的乾燥速率，且提供均勻及光滑塗層於溶劑揮發之後，且可為一般使用於此領域者。其實施例包含二醇醚酯類如乙基賽璐蘇乙酸酯、甲基賽璐蘇乙酸酯、及丙二醇單甲基醚乙酸酯；酯類如乳酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、及丙酮酸乙酯；酮如丙酮、甲基異丁基酮、2-庚酮、及環己酮；及環酯類如 γ -丁內酯。此類溶劑可單獨使用或合併彼二或更多項而使用。

將光阻膜施用在基材上，且乾燥而作曝露處理以使圖樣化。然後，於加熱處理以促進之保護去封端反應之後，經由鹼顯影劑執行顯影。在此使用的鹼顯影劑可為使用於此領域的各種鹼性的水溶液。一般而言，經常使用四甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (14)

氫氧化銨之水溶液或 (2 - 羥乙基) 三甲基氫氧化銨之水溶液 (所謂的科林液) 。

本發明將更詳細地敘述於實施例，彼不應解釋為本發明範圍之限制。在實施例中所有部分係指重量，除非另有說明。重量平均分子量為係由凝膠滲透層析法使用聚苯乙烯作為參考標準所測定之值。

單體合成實施例 1 (合成丙烯酸 2 - 甲基 - 2 - 金剛烷酯)

將 1 6 6 g 的 2 - 甲基 - 2 - 金剛醇、3 0 3 g 的三乙胺及 5 0 0 g 的甲基異丁基酮經由在 6 0 °C 攪拌而混合。於攪拌中，將 1 3 6 g 的丙烯醯氯逐滴加入混合物中。於完成逐滴加入之後，將混合物再攪拌六小時。然後，執行萃取及蒸餾以得到丙烯酸 2 - 甲基 - 2 - 金剛烷酯，彼產率為 9 2 % 。

單體合成實施例 2 (合成甲基丙烯酸 2 - 乙基 - 2 - 金剛烷酯)

將 1 8 0 g 的 2 - 乙基 - 2 - 金剛醇、3 0 3 g 的三乙胺及 5 0 0 g 的甲基異丁基酮經由在 9 0 °C 攪拌而混合。於攪拌中，將 1 5 7 g 的甲基丙烯醯氯逐滴加入混合物中。於完成逐滴加入之後，將混合物進一步的攪拌 7 2 小時，然後，執行萃取及蒸餾以得到甲基丙烯酸 2 - 乙基 - 2 - 金剛烷酯，彼產率為 6 0 % 。

五、發明說明 (15)

單體合成實施例 3 (合成丙烯酸 2 - 乙基 - 2 - 金剛烷酯)

將 180 g 的 2 - 乙基 - 2 - 金剛醇、303 g 的三乙胺及 500 g 的甲基異丁基酮經由在 40 °C 攪拌而混合。於攪拌中，將 136 g 的丙烯醯氯逐滴加入混合物中。於完成逐滴加入之後，將混合物再攪拌三小時。然後，執行萃取及蒸餾以得到丙烯酸 2 - 乙基 - 2 - 金剛烷酯，彼產率為 80 %。

樹脂合成 1 (合成甲基丙烯酸 2 - 乙基 - 2 - 金剛烷酯 / 丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯 / 原冰片烯 / 順丁烯二酸酐共聚物：樹脂 A 1)

在一反應容器之中注入 10.0 g 的甲基丙烯酸 2 - 乙基 - 2 - 金剛烷酯、9.0 g 的丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯、5.7 g 的原冰片烯及 5.9 g 的順丁烯二酸酐 (莫耳比在 2 : 2 : 3 : 3)。於其中，將甲基異丁基酮，其用量為基於單體總量的二倍之重量，加入所形成單體溶液中，且在氮氣下將生成的溶液加熱至 80 °C。然後，加入 2, 2' - 偶氮基雙異丁腈，其用量為 3 % mol，基於單體的總量，且將生成的溶液可在 80 °C 進一步的攪拌約 15 小時。之後，將反應溶液混合以大量的甲醇以使聚合物產物沈澱，且然後過濾。將得自過濾的聚合物產物溶於甲基異丁基酮，且將所得溶液混合以大量的甲醇

訂

線

五、發明說明（16）

以再沈澱物聚合物產物，然後過濾。將上述自溶解聚合物產物至再沈澱的步驟再重覆二次以純化產物。得到

17.1 g 的共聚物而彼具有重量平均分子量在約 12,160 且分散程度在 1.90（產率在 55.9%）。如此得到的共聚物稱為樹脂 A1。

樹脂合成 2（合成丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯／丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯／原冰片烯／順丁烯二酸酐共聚物：樹脂 A2）

在一反應容器之中注入 10.0 g 的丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、9.5 g 的丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、6.0 g 的原冰片烯及 6.3 g 的順丁烯二酸酐（莫耳比在 2:2:3:3）。於其中，將甲基異丁基酮，其用量為基於單體總量的二倍之重量，加入所形成單體溶液中，且在氮氣下將生成的溶液加熱至 80℃。然後，加入 2,2'-偶氮基雙異丁腈，其用量為 3% mol，基於單體的總量，且將生成的溶液可在 80℃進一步的攪拌約 15 小時。之後，將反應溶液混合以大量的庚烷以沈澱物聚合物產物，且然後過濾。將得自過濾的聚合物產物溶於甲基異丁基酮，且將所得溶液混合以大量的庚烷以再沈澱物聚合物產物，且然後過濾。將上述自溶解聚合物產物至再沈澱的步驟再重覆一次以純化產物。得到 21.2 g 的共聚物而彼具有重量平均分子量在約 6,090 且分散程度在 1.71（產率為 66.6%）。如此得到的共

五、發明說明 (17)

聚物稱為樹脂 A 2。

樹脂合成 3 (合成丙烯酸 2 - 甲基 - 2 - 金剛烷酯 / 丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯 / 原冰片烯 / 順丁烯二酸酐共聚物 : 樹脂 A 3)

在一反應容器之中注入 20 . 0 g 的丙烯酸 2 - 甲基 - 2 - 金剛烷酯、10 . 2 g 的丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯、4 . 3 g 的原冰片烯及 4 . 5 g 的順丁烯二酸酐 (莫耳比在 4 : 2 : 2 : 2)。於其中，將四氫呋喃，其用量為基於單體總量的二倍之重量，加入所形成單體溶液中，且將生成的溶液在氮氣下加熱至 65 °C。然後，加入 2, 2' - 偶氮基雙異丁腈，其用量為 3 % mol，基於單體的總量，且將生成的溶液可於 67 °C 進一步的攪拌約 15 小時。之後，將反應溶液混合以大量的正 - 庚烷以沈澱物聚合物產物，且然後過濾。將得自過濾的聚合物產物溶於四氫呋喃，且將所得溶液混合以大量的正 - 庚烷以再沈澱物聚合物產物，且然後過濾。將上述自溶解聚合物產物至再沈澱的步驟再重覆一次以純化產物。得到 19 . 6 g 的共聚物而彼具有重量平均分子量在約 8, 270 且分散程度在 1 . 61 (產率為 50 . 2 %)。如此得到的共聚物稱為樹脂 A 3。

樹脂合成 4 (合成丙烯酸 2 - 甲基 - 2 - 金剛烷酯 / 丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯 / 原冰片烯 / 順式丁烯二酸酐

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

共聚物：樹脂 A 4)

在一反應容器之中注入 20 . 0 g 的丙烯酸 2 - 甲基 - 2 - 金剛烷酯、5 . 0 g 的丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯、5 . 3 g 的原冰片烯及 5 . 6 g 的順丁烯二酸酐 (莫耳比在 4 : 1 : 2 . 5 : 2 . 5) 。於其中，將甲基異丁基酮，其用量為基於單體總量的二倍之重量，加入所形成單體溶液中，且將生成的溶液在氮氣下加熱至 70 °C 。然後，加入 2 , 2' - 偶氮基雙異丁腈，其用量為 3 % m o l ，基於單體的總量，且將生成的溶液可於 70 °C 進一步的攪拌約 15 小時。之後，將反應溶液混合以大量的甲醇以使聚合物產物沈澱，且然後過濾。將得自過濾的聚合物產物溶於甲基異丁基酮，且將所得溶液混合以大量的甲醇以再沈澱物聚合物產物，且然後過濾。將上述自溶解聚合物產物至再沈澱的步驟再重覆一次以純化產物。得到 23 . 9 g 的共聚物而彼具有重量平均分子量在約 13 , 840 且分散程度在 1 . 87 (產率為 66 . 1 %) 。如此得到的共聚物稱為樹脂 A 4 。

樹脂合成 5 (合成第三 - 丁基 5 - 原冰片烯 - 2 - 羧酸酯 / 順丁烯二酸酐共聚物：樹脂 A X)

在一反應容器之中，將 15 . 0 g (77 . 2 m m o l) 的第三 - 丁基 5 - 原冰片烯 - 2 - 羧酸酯、7 . 57 g (77 . 2 m m o l) 的順丁烯二酸酐及 45 . 0 g 的 1 , 4 - 二噁烷混合以形成單體溶液，且在

五、發明說明 (19)

氮氣下將生成的溶液加熱至 80°C 。於其中，將 0.25 g 的 $2, 2'$ -偶氮基雙異丁腈加入，且將生成的溶液可進一步的攪拌約 48 小時。於冷卻之後，將反應溶液混合以大量的庚烷以沈澱物聚合物產物，且然後過濾。將得自過濾的聚合物產物溶於 $1, 4$ -二噁烷，且將所得溶液混合以大量的庚烷以再沈澱物聚合物產物，且然後過濾。將上述自溶解聚合物產物至再沈澱的步驟再重覆一次以純化產物。得到一共聚物而彼具有重量平均分子量在約 $4, 750$ 且分散程度在 1.6 。如此得到的共聚物稱為樹脂 A X。

樹脂合成 6 (合成丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯／原冰片烯／順丁烯二酸酐共聚物：樹脂 A Y)

在一反應容器之中注入 58.2 g 的丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、 18.8 g 的原冰片烯及 19.6 g 的順丁烯二酸酐 (莫耳比在 $4:3:3$)。於其中，將四氫呋喃，其用量為基於單體總量的二倍之重量，加入所形成單體溶液中，且將生成的溶液在氮氣下加熱至 65°C 。然後，加入 $2, 2'$ -偶氮基雙異丁腈，其用量為 3% m o l ，基於單體的總量，且將生成的溶液可在 65°C 進一步的攪拌約 20 小時。之後，將反應溶液混合以大量的甲醇以使聚合物產物沈澱，且然後過濾。將得自過濾的聚合物產物溶於四氫呋喃，且將所得溶液混合以大量的甲醇以再沈澱物聚合物產物，且然後過濾。將上述自溶解聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明（20）

合物產物至再沈澱的步驟再重覆一次以純化產物。得到 61.9 g 的共聚物而彼具有重量平均分子量在約 4,710 且分散程度在 1.49（產率為 64.1%）。如此得到的共聚物稱為樹脂 A Y。

樹脂合成 7（合成丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯／原冰片烯／順丁烯二酸酐共聚物：樹脂 A Z）

在一反應容器之中注入 15.0 g 的丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、12.9 g 的原冰片烯及 13.5 g 的順丁烯二酸酐（莫耳比在 2:4:4）。於其中，將甲基異丁基酮，其用量為基於單體總量的二倍之重量，加入所形成單體溶液中，且在氮氣下將生成的溶液加熱至 80℃。然後，加入 2,2'-偶氮基雙異丁腈，其用量為 3% m o l，基於單體的總量，且將生成的溶液可在 80℃進一步的攪拌約 8 小時。之後，將反應溶液混合以大量的異丙醇以沈澱物聚合物產物，且然後過濾。將得自過濾的聚合物產物溶於四氫呋喃，且將所得溶液混合以大量的異丙醇以再沈澱物聚合物產物，且然後過濾。將上述自溶解聚合物產物至再沈澱的步驟再重覆一次以純化產物。得到 26.5 g 的共聚物而彼具有重量平均分子量在約 7,260 且分散程度在 1.49（產率為 64.0%）。如此得到的共聚物稱為樹脂 A Z。

樹脂合成 8（合成甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯／

五、發明說明（21）

丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯 / 原冰片烯 / 順丁烯二酸酐共聚物：樹脂 A 5）

在一反應容器之中注入 10.0 g 的甲基丙烯酸 2 - 乙基 - 2 - 金剛烷酯、9.0 g 的丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯、5.7 g 的原冰片烯及 5.9 g 的順丁烯二酸酐（莫耳比在 2 : 2 : 3 : 3）。於其中，將甲基異丁基酮，其用量為基於單體總量的二倍之重量，加入所形成單體溶液中，且在氮氣下將生成的溶液加熱至 80℃。然後，將 2, 2' - 偶氮基雙異丁腈，其用量為 1 % mol，基於單體的總量，加入，且將生成的溶液可在 80℃進一步的攪拌約 15 小時。之後，將反應溶液混合以大量的甲醇以使聚合物產物沈澱，且然後過濾。將得自過濾的聚合物產物溶於甲基異丁基酮，且將所得溶液混合以大量的甲醇以再沈澱物聚合物產物，且然後過濾。將上述自溶解聚合物產物至再沈澱的步驟再重覆二次以純化產物。得到 12.2 g 的共聚物而彼具有重量平均分子量在約 7,000 且分散程度在 1.60（產率為 40.0%）。如此得到的共聚物稱為樹脂 A 5。

製備光阻組成物使用樹脂，使用得自上述合成實施例的樹脂及以下酸產生劑及抑制劑。

酸產生劑

B 1：對 - 甲苯基聯苯基鎢三氟甲烷磺酸鹽

B 2：對 - 甲苯基聯苯基鎢三氟丁烷磺酸鹽

B 3：對 - 甲苯基聯苯基鎢全氟辛烷磺酸鹽

- 25 -

五、發明說明 (23)

備的矽晶圓上，經由旋轉塗覆而施用以上得到的光阻溶液而使於乾燥之後的膜厚在 $0.39 \mu\text{m}$ （在所有實施例與比較例中，除了例如 4）或 $0.335 \mu\text{m}$ （在實施例 4）。於施用光阻溶液之後，將晶圓在直接熱板上採用展示於表 1 "P B" 欄的溫度，作預烘烤 60 秒。

將彼具有光阻膜形成在其上的晶圓，經由線－及－空間圖樣，照射以 ArF 激發器步進器〔"NSR-ArF"，由 Nikon 製作， $NA = 0.55$ ， $\sigma = 0.6$ 〕，且逐步變化曝露量。將此曝露的晶圓在熱板上以展示於表 1 欄 "P E B" 中的溫度作曝露後烘烤 (P E B) 60 秒。然後將此晶圓在 2.38% 重量比的水溶性四甲基氫氧化銨溶液作漿式顯影 60 秒。

顯影明亮區域圖樣，形成在帶有有機防反射薄膜的基材上，經由以下方法由掃描式電子顯微鏡觀察及評估有效敏感性及解析度：

有效敏感性：此係彼可給予 1：1 線－及－空間圖樣在 $0.18 \mu\text{m}$ ，以最小量的曝露表示。

解析度：此表示最小尺寸，其可給予線－及－空間圖樣，在有效的敏感性的曝露量之下。

對基材之黏著，亦可經由使用光學顯微鏡觀察形成在晶圓上的圖樣而依據以下標準作評估：

◎：在顯影中卓越的剝離（細微圖樣難以剝離甚至在高曝露量之下。）

○：未觀察到大圖樣的剝離，雖然在高曝露量之下觀

五、發明說明 (24)

察到一些細微圖樣的剝離。

X：包含大圖樣的光阻圖樣完全地剝離

其結果展示於表 2。

經由標線而得自曝露及顯影的明亮區域圖樣，其中此標線包含由鉻層（耐光層）形成的外框架，及形成在玻璃基材（透明部分）上表面的線性的鉻層（耐光層）。據此，於曝露及顯影之後，部分的光阻層周圍的線及空間圖樣將被移除，而有部分的光阻層對應於外框架係留在線與空間圖樣之外面。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

總

五、發明說明 (25)

表 1

	樹 脂	酸 產 生 劑 (份)	抑 制 劑 (份)	PB (°C)	PEB (°C)
實 施 例 1	A1	B1(0.1)	C1 (0.0075)	140	130
實 施 例 2	A1	B2(0.15)	C1 (0.0075)	130	130
實 施 例 3	A1	B3(0.2)	C1(0.015)	140	130
實 施 例 4	A1	B3(0.2) B4(0.5)	C1(0.015) C2(0.01)	110	115
實 施 例 5	A2	B3(0.2)	C1 (0.0075)	130	130
實 施 例 6	A3	B1(0.1)	C1 (0.0075)	140	130
實 施 例 7	A4	B1(0.1)	C1 (0.0075)	140	130
實 施 例 8	A5	B3(0.2)	C1 (0.0075)	120	120
比 較 例 1	AX	B1(0.1)	C1 (0.0075)	130	130
比 較 例 2	AY	B1(0.1)	C1 (0.0075)	140	115
比 較 例 3	AZ	B1(0.1)	C1 (0.0075)	140	130

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (26)

表 2

	有效敏感性 (mJ/cm ²)	解析度 (μ m)	對基材之黏著
實施例 1	28	0.16	◎
實施例 2	31	0.15	◎
實施例 3	34	0.15	◎
實施例 4	57	0.15	◎
實施例 5	39	0.15	◎
實施例 6	48	0.17	◎
實施例 7	34	0.17	◎
實施例 8	33	0.15	◎
比較例 1	82	0.18	X
比較例 2	30	0.17	O
比較例 3	42	0.18	O

由表中可明顯看出，實施例 1 - 8 之光阻不僅有卓越的介於敏感性與解析度之間的平衡，且尤其是有卓越的對基材之黏著。此外，彼展現良好的親水性（對於顯影劑的可濕潤性），以及乾燥與蝕刻抗性。

本發明化學放大正型光阻組成物有顯著卓越的對基材之黏著，與良好的乾燥蝕刻抗性及各種光阻性能特性如敏感性及解析度。據此，此光阻組成物適用於利用 A r F、K r F 或其類似者的激發器雷射光刻技術，且能得到具有高性能的光阻圖樣。

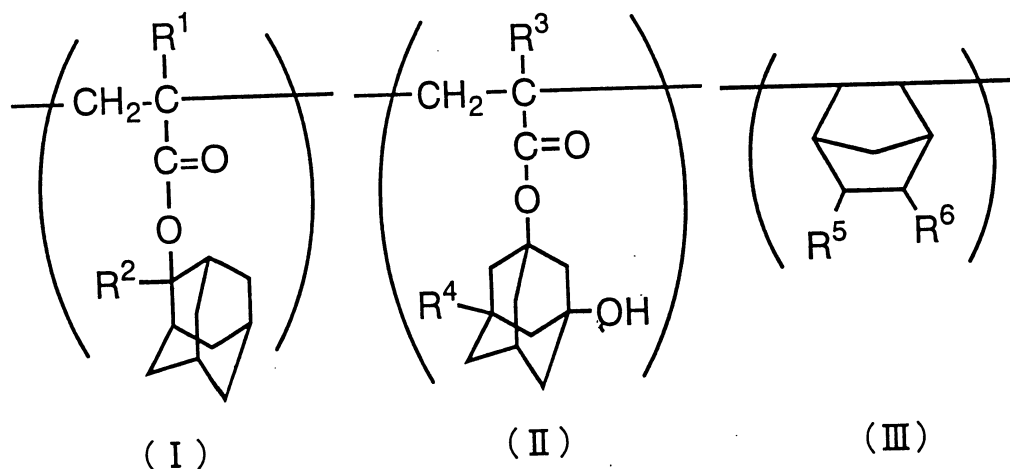
四、中文發明摘要(發明之名稱：化學放大正型光阻組成物)

一種化學放大正型光阻組成物，彼具有卓越的對基材之黏著，與良好的乾燥蝕刻抗性；

適用於利用 ArF、KrF 或其類似者的激發器雷射光刻技術；及

其中包含

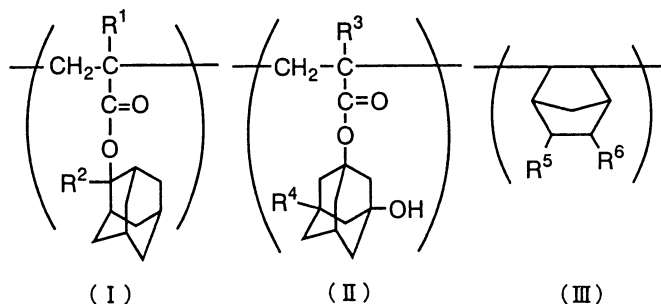
樹脂 (X)，其本身不溶於鹼但當與酸作用將變得可溶於鹼中，且具有由式 (I) 代表的聚合單位，由式 (II) 代表的聚合單位及由式 (III) 代表的聚合單位：



英文發明摘要(發明之名稱：Chemically amplified positive resist composition.)

A chemically amplified positive resist composition excellent in adhesion to a substrate, as well as good in dry-etching resistance; suitable for use in excimer laser lithography utilizing ArF, KrF or the like; and comprising

a resin (X) which, per se, is insoluble in alkali but becomes soluble in alkali when subjected to an action of acid, and has a polymeric unit represented by the formula(I), a polymeric unit represented by the formula(II) and a polymeric unit represented by the formula(III):



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

其中 R^1 及 R^3 係各自獨立代表氫或甲基， R^2 代表烷基， R^4 代表氫或羥基，且 R^5 及 R^6 係各自獨立代表氫、帶有 1 至 3 個碳原子的烷基、帶有 1 至 3 個碳原子的羥烷基、羧基、氰基或由 $-COOR^7$ 代表的基團，其中 R^7 代表醇殘基，或 R^5 及 R^6 共同形成由 $-C(=O)OC(=O)-$ 代表的羧酸酐殘基，及源自不飽和二羧酸酐的聚合單位而此二羧酸酐係選自順丁烯二酸酐及分解烏頭酸酐者；及

酸產生劑 (Y)。

英文發明摘要(發明之名稱：

wherein R^1 and R^3 each independently represent hydrogen or methyl, R^2 represents alkyl, R^4 represents hydrogen or hydroxyl, and R^5 and R^6 each independently represent hydrogen, alkyl having 1 to 3 carbon atoms, hydroxyalkyl having 1 to 3 carbon atoms, carboxyl, cyano or a group represented by $-COOR^7$, wherein R^7 represents an alcohol residue, or R^5 and R^6 together form a carboxylic acid anhydride residue represented by $-C(=O)OC(=O)-$, and a polymeric unit derived from unsaturated dicarboxylic acid anhydride selected from maleic anhydride and itaconic anhydride; and
an acid generating agent (Y).

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

修正

本 年 月 日

補充

92.3.27

五、發明說明(4)

本發明較佳的具體實施例之詳細敘述

在式 (I) 中的 R^1 及在式 (I I) 中式 R^3 為氫或烷基。較佳者至少一種的 R^1 及 R^3 為氫，因為彼具有源自丙烯酸酯的聚合單位之樹脂 (X) 展現更顯著的改進之效應，在對基材之黏著與乾燥與蝕刻抗性上，較諸不具有源自丙烯酸酯的聚合單位之樹脂。 R^2 代表帶有 1 至 4 個碳原子的烷基。通常有利者由 R^2 代表的烷基為直鏈的，雖然此烷基可分枝的。此烷基特定的實施例包含甲基、乙基、丙基、異丙基及丁基。尤其是，乙基為較佳的，考量敏感性與耐熱性之平衡。

用於衍生式 (I) 聚合單體的單體之實施例包含丙烯酸 2 - 甲基 - 2 - 金剛烷酯、甲基丙烯酸 2 - 甲基 - 2 - 金剛烷酯、丙烯酸 2 - 乙基 - 2 - 金剛烷酯、甲基丙烯酸 2 - 乙基 - 2 - 金剛烷酯及甲基丙烯酸 2 - 正丁基 - 2 - 金剛烷酯。此類單體之製作，例如可經由將對應的 2 - 甲基 - 2 - 金剛醇與 (甲基) 丙烯酸反應。

用於衍生式 (I I) 聚合單體的單體之實施例包含丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯、甲基丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯、丙烯酸 3, 5 - 二羥基 - 1 - 金剛烷酯及甲基丙烯酸 3, 5 - 二羥基 - 1 - 金剛烷酯。此類單體之製作，例如可經由將對應的羥基金剛烷與 (甲基) 丙烯酸反應 (J P - A - 6 3 - 3 3 3 5 0)。

在式 (I I I) 中的 R^5 及 R^6 係各自獨立代表氫、帶有 1 至 3 個碳原子的烷基、帶有 1 至 3 個碳原子的羥烷基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公告本

六、申請專利範圍

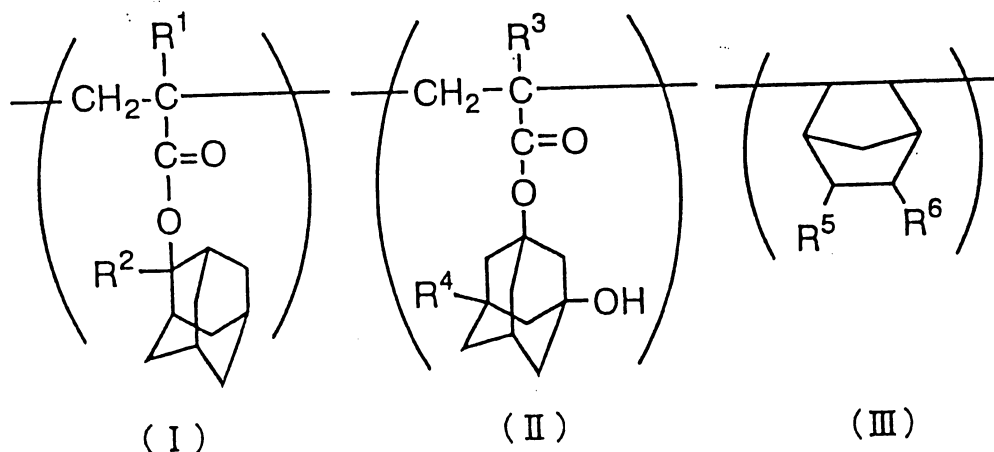
圖元 92.3.27

1. 一種化學放大正型光阻組成物，包含
樹脂（X），其本身不溶於鹼但在酸作用下將可溶於
鹼中，其具有

（a）式（I）所示聚合單位，係源自（甲基）丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯，

（b）式（II）所示聚合單位，係源自（甲基）丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯，

（c）式（III）所示聚合單位，係源自脂環族烯
烴，



其中 R^1 及 R^3 係各自獨立代表氫或甲基， R^2 代表具有 1 至 4 個碳原子之烷基， R^4 代表氫或羥基，且 R^5 及 R^6 係各自獨立代表氫、帶有 1 至 3 個碳原子的烷基、帶有 1 至 3 個碳原子的羥烷基、羧基、氰基或由 $-COOR^7$ 代表的基團，其中 R^7 代表醇殘基，或 R^5 及 R^6 共同形成由 $-C(=O)OC(=O)-$ 代表的羧酸酐殘基，及

（d）一聚合單位，源自選自順丁烯二酸酐及分解烏頭酸酐之不飽和二羧酸酐；及

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

六、申請專利範圍

酸產生劑 (Y)，

其中樹脂 (X) 的含量以樹脂 (X) 與酸產生劑 (Y) 之總量計為 80 至 99.9 重量%，而酸產生劑 (Y) 的含量以樹脂 (X) 與酸產生劑 (Y) 之總量計為 0.1 至 20 重量%，且該樹脂 (X) 係由共聚合下列單體而製得，這些單體包含藉以得到式 (I) 聚合單位之 (甲基) 丙烯酸 2 - 烷基 - 2 - 金剛烷酯；藉以得到式 (I I) 聚合單位之 (甲基) 丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯；藉以得到式 (I I I) 聚合單位之脂環族烯烴；及選自順丁烯二酸酐及分解烏頭酸酐之不飽和二羧酸酐；其中 (甲基) 丙烯酸 2 - 烷基 - 2 - 金剛烷酯之用量在 5 至 60 % m o l，(甲基) 丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯之用量在 5 至 50 % m o l，且脂環族烯烴與不飽和二羧酸酐之總用量在 10 至 90 % m o l，基於共聚合所用所有單體的總量計。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化學放大正型光阻組成物，其中在式 (I) 中的 R^2 為甲基、乙基、丙基、異丙基及丁基。

3. 如申請專利範圍第 2 項之化學放大正型光阻組成物，其中在式 (I) 中的 R^2 為乙基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之化學放大正型光阻組成物，其中式 (I) 中的 R^1 及式 (I I) 中的 R^3 中至少一者為氫。

5. 如申請專利範圍第 1 項之化學放大正型光阻組成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

物，其中（甲基）丙烯酸 2 - 烷基 - 2 - 金剛烷酯、脂環族烯烴與不飽和二羧酸酐之總量以共聚合所用所有單體的總量計為 40 % m o l 或以上。

6 . 如申請專利範圍第 1 項之化學放大正型光阻組成物，其中藉以得到式（ I I ）聚合單位之（甲基）丙烯酸 3 - 羥基 - 1 - 金剛烷酯之量以共聚合所用所有單體的總量計為 5 - 40 % m o l 。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂