

公告本

申請日期	90.6.21
案 號	90115057
類 別	G03F7/004, 7/039

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	含光自由基產生劑及光酸產生劑之光阻劑組成物
	英 文	PHOTORESIST COMPOSITION CONTAINING PHOTO RADICAL GENERATOR WITH PHOTOACID GENERATOR
二、發明 創作人	姓 名	1.鄭載昌 2.李根守 3.鄭旼鎬 4.白基鎬
	國 籍	1.2.3.4.韓國
	住、居所	1.韓國京畿道利川市大月面已洞里現代電子社員公寓 107-1304 2.韓國京畿道利川市夫鉢邑新河里三益公寓 103-302 3.韓國京畿道利川市增浦洞鮮京公寓 205-1102 4.韓國京畿道利川市增浦洞大宇公寓 203-402
三、申請人	姓 名 (名稱)	海力士半導體股份有限公司
	國 籍	韓國
	住、居所 (事務所)	韓國京畿道利川市夫鉢邑牙美里山 136 之 1
	代 表 人 姓 名	鄭東洙

裝

訂

線

I225967

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

韓 國 (地區) 申請專利，申請日期：2000.06.30 案號：2000-37228，☐有 ☒無主張優先權

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（ γ ）

紫外光源（即，短波長光源）之光學微影過程中特別重要。

然而，難以合成出滿足所有這些要求的光阻劑組成物。例如，具有聚丙烯酸酯主鏈的光阻劑聚合物為容易獲得，但是它具有較差的抗蝕性能並難以顯影。

藉由在光阻劑聚合物中加入脂環族單元可以改進抗蝕性能。但是在光阻劑聚合物中存在脂環族單元時，在製造半導體元件的過程中會產生問題。例如，當使用包括脂環族單元的光阻劑樹脂時，形成不利的傾斜圖案。

如圖 1a 所示，當樹脂具有低吸光性能時會產生垂直圖案。當使用包括脂環族單元的化學放大光阻劑組成物時，由於在光阻劑（PR）組成物上部的曝光量在相對於光阻劑下部的曝光量要更多，形成傾斜圖案（參見圖 1b）。傾相信在上部曝光量更多是由於 PR 組成物的空間成像(或樹脂對光的吸收)造成的。

因此，需要一種光阻劑組成物能夠克服上述缺陷。

發明摘述

本發明所討論的光阻劑組成物能大大降低或阻止傾斜圖案的形成，形成傾斜圖案的原因是在光阻劑組成物上部產生的酸濃度相對於光阻劑組成物下部產生的酸濃度高。

本發明還揭示一種用所揭示的光阻劑組成物製造的半導體元件。

五、發明說明(3)

圖式簡單說明

圖 1a 是當塗覆的光阻劑組成物具有低吸光性能時所形成的垂直圖案的截面圖。

圖 1b 是當塗覆的光阻劑組成物具有高吸光性能時所形成的傾斜圖案的截面圖。

圖 2 顯示的是從比較實施例 1 得到的圖案。

圖 3 顯示的是從實施例 1 得到的圖案。

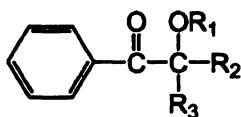
圖 4 顯示的是從實施例 2 得到的圖案。

發明詳細說明

本發明提供一種光阻劑組成物，其包括 (a) 光阻劑樹脂，(b) 光酸產生劑，(c) 光自由基產生劑，和 (d) 有機溶劑。

本發明光自由基產生劑較佳是以下式 1 的化合物：

式 1



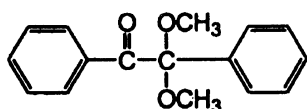
其中， R_1 是氫或 $(\text{C}_1\text{-C}_5)$ 烷基； R_2 是氫， $(\text{C}_1\text{-C}_5)$ 烷基或苯基；而 R_3 是氫， $(\text{C}_1\text{-C}_5)$ 烷基，苯基或 $(\text{C}_1\text{-C}_5)$ 烷氧基。

更佳地，式 1 化合物是以下式 1a 的 α, α -二甲氧基- α -苯基甲基苯基酮或以下式 1b 的 α -羥基- α, α -二甲基甲

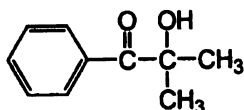
五、發明說明(4)

基苯基酮：

式 1a



式 1b



任何能藉由光來產生酸之習知光酸產生劑，皆可用於本發明 PR 組成物中。傳統的光酸產生劑係揭示在 US 5,212,043(1993 年 5 月 18 日)，WO 97/33198 (1997 年 9 月 12 日)，WO96/37526 (1996 年 11 月 28 日)，EP 0794 458(1997 年 9 月 10 日)，EP 0789 278(1997 年 8 月 13 日)和 US 6,132 926(2000 年 10 月 17 日)中。

較佳光酸產生劑包括硫化物和鎢類型化合物。在本發明的一特別具體實施例中，光酸產生劑是選擇自二苯基碘六氟磷酸鹽，二苯基碘六氟砷酸鹽，二苯基碘六氟銻酸鹽，二苯基對甲氧基苯基三氟甲烷磺酸鹽，二苯基對甲苯基三氟甲烷磺酸鹽，二苯基對異丁基苯基三氟甲烷磺酸鹽，二苯基對叔丁基苯基三氟甲烷磺酸鹽，三苯基鎢六氟磷酸鹽，三苯基鎢六氟砷酸鹽，三苯基鎢六氟銻酸鹽，三苯

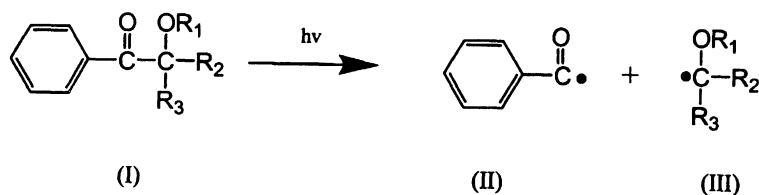
五、發明說明()

基銻三氟甲烷磺酸鹽，二丁基萘基三氟甲烷磺酸鹽，及彼等的混合物。

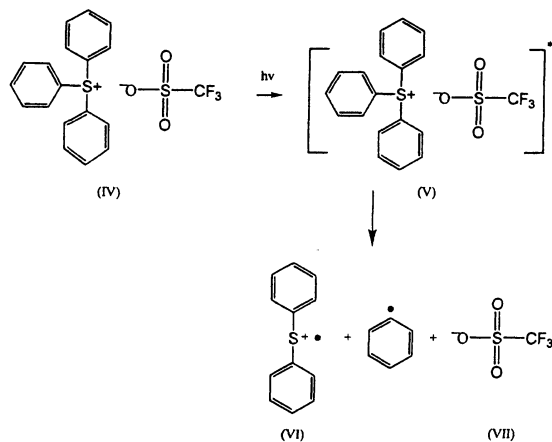
下文將參考以下反應機制 1 和反應機制 2a 到 2c 詳細描述包括光自由基產生劑的光阻劑組成物的機制。

在以下的反應機制中，化合物 (IV)，即三苯基銻三氟甲烷磺酸鹽被用來作為光酸產生劑。

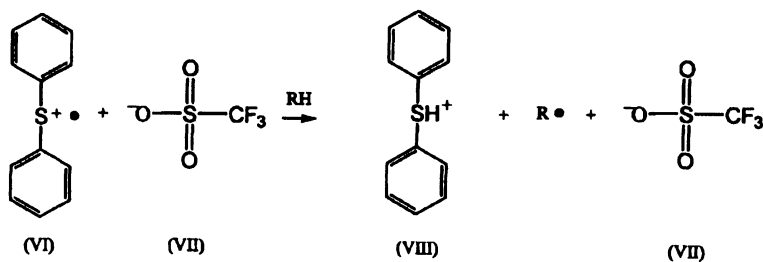
反應機制 1



反應機制 2a

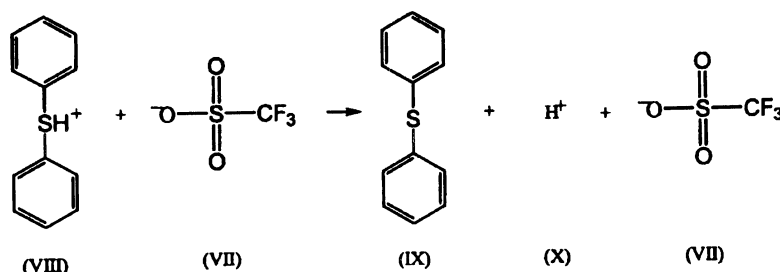


反應機制 2b



五、發明說明 (6)

反應機制 2c



當包含在光阻劑組成物中的光酸產生劑 (IV) 被曝光時，產生酸 (X) (參見反應機制 2a 到 2c)。當光阻劑樹脂具有高吸光性時，產生傾斜圖案，原因是 PR 組成物之上部比 PR 組成物之下部的曝光量大，造成 PR 組成物下部所產生的酸量比 PR 組成物上部所產生的酸量小 (見圖 1b)。

雖然光阻劑之下部比光阻劑之上部接受了更少的光，但是當光阻劑之上部和下部的酸濃度相似時，可以形成垂直的圖案 (參見圖 1a)。該效果可以藉由光自由基產生劑來獲得。

產生酸的重要步驟是反應機制 2b，其顯示了從化合物 (VI) 到化合物 (VIII) 的轉變反應。因此，藉由避免這樣的轉變反應可以限制酸的產生。

參考反應機制 1，當光自由基產生劑 (I) 被曝光時，產生如 (II) 和 (III) 的自由基。自由基 (II) 和 (III) 與自由基 (VI) 反應，從而阻止了從化合物 (VI) 轉變為化合物 (VIII)。因而限制了酸的產生。

五、發明說明（ 7 ）

更具體的是光阻劑之上部比光阻劑之下部接受了更多的光，因此在上部光阻劑中從光酸產生劑（IV）中產生了很多自由基（VI）。化合物（VI）產生的越多，酸（X）產生的也越多。但是，在光阻劑上部中，從光自由基產生劑（I）中產生的自由基（II）和（III）也越多。並且，自由基（II）和（III）與化合物（IV）反應，藉此降低了化合物（VIII）的產生。結果是有相似份量化合物（VIII）在光阻劑上部及下部中產生酸。因此在光阻劑上部和下部中的酸濃度相似，藉此得到如圖 1a 所示的垂直圖案。雖然光阻劑具有高的吸光性，但可藉由使用光自由基產生劑來形成垂直圖案。

另外，所用光酸產生劑的份量是存在於組成物中光阻劑樹脂重量的 0.05% 到 10%。

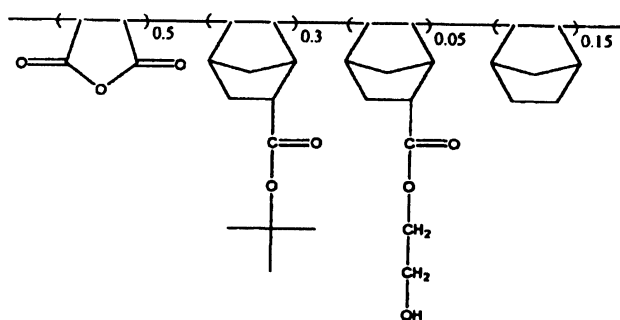
光自由基產生劑的份量較佳為光酸產生劑的 10 莫耳% 到約 300 莫耳%。

光阻劑組成物的光阻劑樹脂可以是任何已知的在 US 5,212,043（1993 年 5 月 18 日），WO 97/33198（1997 年 9 月 12 日），WO 96/37526（1996 年 11 月 28 日），EP 0 794 458（1997 年 9 月 10 日），EP 0 789 278（1997 年 8 月 13 日）和 US 6,132,926（2000 年 10 月 17 日）中公開的化學放大光阻劑聚合物。較佳的是，藉由環烯烴共單體之自由基加成反應製備光阻劑聚合物，而環烯烴共單體的環狀結構係保留在光阻劑聚合物之主鏈中。光阻劑聚合物的代表例包括聚（叔丁基二環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯/2-羥乙基（

五、發明說明 (8)

hydroxydthyl) 二環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯/原冰片烯/馬來酞) 或聚(叔丁基二環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯/2-羥乙基二環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯/二環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸/馬來酞)。另外, PR 聚合物較佳包括 2-羥乙基二環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯或 2-羥乙基二環[2.2.2]辛-5-烯-2-羧酸酯以改進對晶圓的黏著性能。聚(叔丁基二環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯/2-羥乙基二環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯/原冰片烯/馬來酞)之實施例係由下式 2 表示:

式 2



雖然在 US 5,212,043 (1993 年 5 月 18 日), WO 97/33198 (1997 年 9 月 12 日), WO 96/37526 (1996 年 11 月 28 日), EP 0 794 458 (1997 年 9 月 10 日), EP 0789 278 (1997 年 8 月 13 日) 和 US 6,132,926 (2000 年 10 月 17 日) 中公開的多種有機溶劑適於在本發明光阻劑中使用, 但是較佳的有機溶劑是選擇自 3-甲氧基丙酸甲酯, 3-乙氧基丙酸乙酯, 丙二醇甲基醚乙酸酯 (PGMEA), 環己酮和 2-庚酮所組成之族群中。在光阻劑組成物中所用有機溶劑的重量較佳為光阻劑樹脂重量的 200% 到 800%。

五、發明說明（*q*）

本發明的另一具體實施例提供一種形成光阻圖案的方法，其包括以下步驟：

（a）將以上描述的光阻劑組成物塗覆到基材上，形成一光阻劑薄膜；

（b）將光阻劑薄膜曝光；和

（c）將曝過光的光阻劑薄膜顯影。

形成光阻圖案的方法可進一步包括在曝光步驟（b）之前和/或之後的烘烤步驟。烘烤步驟一般是在約 70℃ 到約 200℃ 之溫度範圍內進行。

較佳地，曝光步驟是使用如 ArF(193nm)，KrF (248nm)，VUV(157nm)和 EUV(13nm)，E-束，X-射線或離子束的短波長光源完成的。曝光能量的較佳範圍是約 1mJ/cm² 到約 100 mJ/cm²。

而本發明的另一具體實施例提供一種用以上描述的光阻劑組成物所製造的半導體元件。

根據本發明，當使用含光自由基產生劑的本發明光阻劑組成物形成圖案時，可以形成如圖 1a 所示的垂直圖案，而不是如圖 1b 所示的傾斜圖案。

下文將參考以下實施例更詳細地描述本發明，而非限制本發明。

比較例 1-製備不包括光自由基產生劑的光阻劑組成物，及其圖案的形成。

在 160 克 PGMEA 中，加入 20 克式 2 聚合物和 0.24

五、發明說明（10）

克三苯基銻三氟甲烷磺酸鹽。用 0.20 微米的過濾器過濾所得的混合物，得到光阻劑組成物。

將製備好的光阻劑組成物旋轉塗覆在矽晶圓上，並在 140℃ 下軟烘烤 90 秒。烘烤後，用 ArF 雷射曝光器對光阻劑曝光，然後在 140℃ 下後烘烤 90 秒。之後，在 2.38 重量 %TMAH 水溶液中使其顯影，得到 0.15 微米 L/S 的傾斜圖案（參見圖 2）。

本發明例 1-製備包括光自由基產生劑的光阻劑組成物，及其圖案的形成。

在 160 克 PGMEA 中加入 20 克式 2 聚合物，0.24 克三苯基銻三氟甲烷磺酸鹽和 0.12 克式 1a 的光自由基產生劑。用 0.20 微米的過濾器過濾所得的混合物，得到光阻劑組成物。

將製備好的光阻劑組成物旋轉塗覆在矽晶圓上，並在 140℃ 下軟烘烤 90 秒。烘烤後，用 ArF 雷射曝光器對光阻劑曝光，然後在 140℃ 下後烘烤 90 秒。之後，在 2.38 重量 %的 TMAH 的水溶液中使其顯影，得到 0.15 微米 L/S 的垂直圖案（參見圖 3）。

本發明例 2-製備包括光自由基產生劑的光阻劑組成物，及其圖案的形成。

在 160 克 PGMEA 中，加入 20 克式 2 聚合物，0.24 克三苯基銻三氟甲烷磺酸鹽和 0.10 克式 1b 的光自由基產生

五、發明說明 (11)

劑。用 0.20 微米的過濾器過濾所得的混合物，得到光阻劑組成物。

將製備好的光阻劑組成物旋轉塗覆在矽晶圓上，並在 140°C 下軟烘烤 90 秒。烘烤後，用 ArF 雷射曝光器對光阻劑曝光，然後在 140°C 下後烘烤 90 秒。之後，在 2.38 重量 % 的 TMAH 的水溶液中使其顯影，得到 0.15 微米 L/S 的垂直圖案（參見圖 4）。

與比較例 1 不同的是，包括光自由基產生劑的光阻劑組成物形成垂直圖案。

如前所述，相對於不含有光自由基產生劑的光阻劑組成物，含有光自由基產生劑的光阻劑組成物藉由產生實質上垂直的圖案（圖 3 和 4）以改進不利的傾斜圖案（圖 2）。因而，本發明的光阻劑組成物對於提供超微細圖案，特別是對使用如 ArF(193nm)和 VUV(157nm)的短波長光源的光學微影技術有用。

為了解釋和描述，以上已對本發明進行了討論。但是以上的討論不僅限於本文公開的這些形式。雖然本發明的描述已經包括了一個或多個具體實施例和特定的變化和改進，但是在理解了本發明公開的內容後，其他的如可能落在本領域技術人員的技能和知識的範圍內的變化和改進也落在本發明範圍內。其目的是獲得包括其所允許擴展的可替代實施例的權利，包括對申請專利範圍的替代，交換和/或與申請專利範圍相當的結構，功能，範圍或步驟，而不論這些替代，交換和/或相當的結構，功能，範圍或步驟是

五、發明說明 (✓)

否在本文公開，和不打算公開專用該發明的任何有專利性的主題。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

)

含光自由基產生劑及光酸產生劑之光阻劑組成物

本發明係關於一種含有光自由基產生劑的光阻劑組成物，特定言之，係關於一種包括（a）光阻劑樹脂，（b）光酸產生劑，（c）有機溶劑和（d）光自由基產生劑的光阻劑組成物。該光阻劑組成物能降低或阻止由於光阻劑上部產生的酸濃度相對於光阻劑下部產生的酸濃度高所造成的傾斜圖案的生成。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

英文發明摘要（發明之名稱：

)

**PHOTORESIST COMPOSITION CONTAINING PHOTO RADICAL
GENERATOR WITH PHOTOACID GENERATOR**

The present invention relates to a photoresist composition containing a photo radical generator, more specifically, to a photoresist composition which comprises (a) photoresist resin, (b) a photoacid generator, (c) an organic solvent and (d) a photo radical generator. The present photoresist composition reduces or prevents a sloping pattern formation due to a higher concentration of acid in the upper portion of the photoresist relative to the lower portion of the photoresist.

六、申請專利範圍

三氟甲烷磺酸鹽，及彼等的混合物。

4.如申請專利範圍第 1 項的光阻劑組成物，其中該光阻劑聚合物是選擇自聚（叔丁基二環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯/2-羥乙基二環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯/原冰片烯/馬來酐）和聚（叔丁基二環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯/2-羥乙基二環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯/二環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸/馬來酐）所組成之族群中。

5.如申請專利範圍第 1 項的光阻劑組成物，其中該有機溶劑是選擇自 3-甲氧基丙酸甲酯，3-乙氧基丙酸乙酯，丙二醇甲基醚乙酸酯（PGMEA），環己酮和 2-庚酮所組成之族群中。

6.一種形成光阻圖案的方法，其包括以下步驟：

（a）將申請專利範圍第 1 項的光阻劑組成物塗覆到基材上，形成光阻劑薄膜；

（b）將該光阻劑薄膜曝光；和

（c）將該曝過光的光阻劑薄膜顯影。

7.如申請專利範圍第 6 項的方法，其進一步包括在曝光步驟（b）之前和/或之後的烘烤步驟。

8.如申請專利範圍第 7 項的方法，其中該烘烤步驟是在 70℃ 到 200℃ 的溫度範圍內進行。

9.如申請專利範圍第 6 項的方法，其中曝光步驟的光源是選擇自 ArF(193nm)，KrF (248nm)，VUV(157nm)和 EUV(13nm)，E-束，X-射線和離子束所組成之族群中。

10.如申請專利範圍第 6 項的方法，其中曝光能量的範

六、申請專利範圍

圍是 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 到 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

11.如申請專利範圍第 6 項的方法，其係用於製造半導體元件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

I225967

90115057

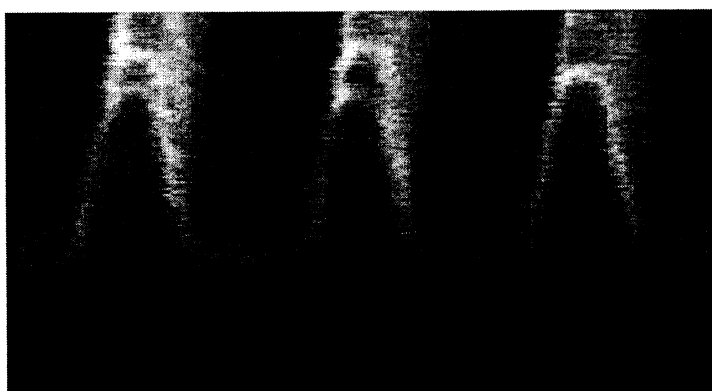


圖 2

I225967

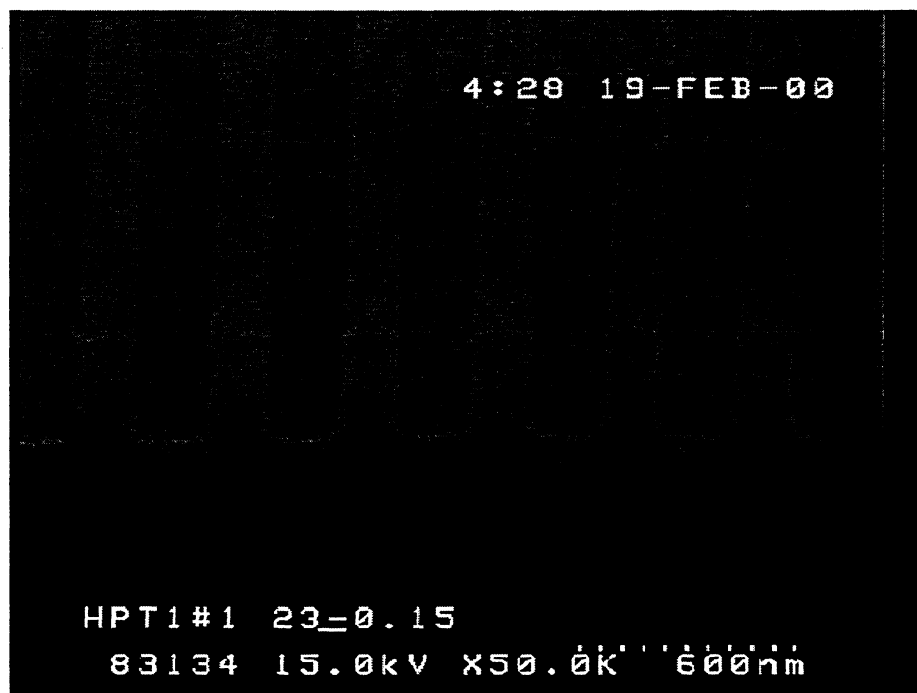


圖 3

I225967

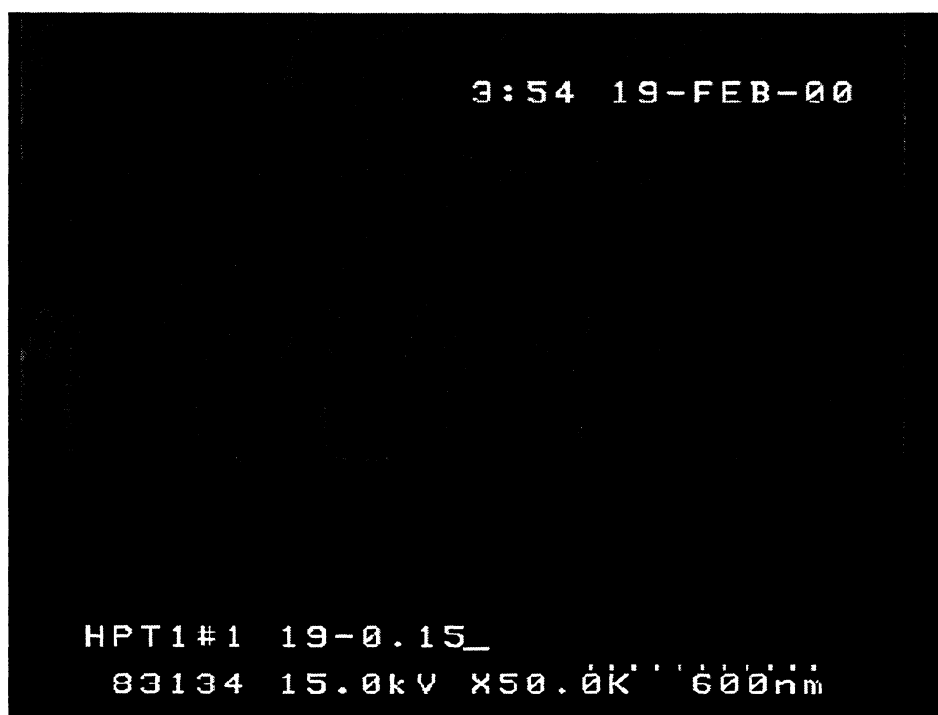


圖 4

五、發明說明()

發明背景發明領域

本發明係關於一種含光自由基產生劑的光阻劑組成物(縮寫為“PRG”)。本發明尤其係關於一種包括(a)光阻劑樹脂，(b)光酸產生劑，(c)有機溶劑和(d)光自由基產生劑的光阻劑組成物。本發明的光自由基產生劑可減少或防止由於光阻劑上部酸濃度比光阻劑下部酸濃度高造成的圖案傾斜以及 I/D 偏差。

背景技藝的說明

最近在使用如 KrF, ArF, VUV 和 EUV 光源的光學微影過程中研究使用化學放大型光阻劑(亦即，光阻劑組成物)，以在半導體裝置上形成微細圖案時獲得高敏感度。光阻劑組成物一般藉由將光酸產生劑與具有酸不穩定基團的基體樹脂聚合物(即，光阻劑聚合物或光阻劑樹脂)摻合來製備。

在光學微影過程中，圖案的解析度取決於所用的光波長。因此，波長越短，解析度越高，即，更短的波長能形成更細小的圖案。

爲了適用於光學微影過程中，光阻劑組成物必須具有優越的抗蝕性能，耐熱性能和粘接性能。而且，爲了降低製造半導體裝置的成本，應當能夠用常見的顯影溶液，如常見可獲得的 2.38 重量%的四甲基氫氧化銨水溶液(TMAH)使光阻劑組成物顯影。這些性能在利用包括 KrF (248nm)，ArF(193nm)，VUV(157nm)和 EUV(13nm)的深

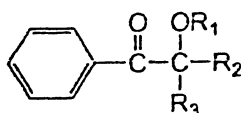
六、申請專利範圍

93.5.5 修正
補充

1.一種光阻劑組成物，其包括：

(a) 光阻劑樹脂，該光阻劑樹脂是包括由環烯烴共單體的加成聚合反應所製得的重復單元的化學放大光阻劑聚合物，(b) 光酸產生劑，其數量佔該光阻劑樹脂重量的 0.05% 到 10%，(c) 下式 1 的光自由基產生劑，其數量為該光酸產生劑的 10 莫耳% 到 300 莫耳%，和 (d) 有機溶劑，其數量為該光阻劑樹脂重量的 200% 到 800%，

式 1



其中， R_1 是氫或 ($\text{C}_1\text{-C}_5$) 烷基；

R_2 是氫，($\text{C}_1\text{-C}_5$) 烷基或苯基；以及

R_3 是氫，($\text{C}_1\text{-C}_5$) 烷基，苯基或 ($\text{C}_1\text{-C}_5$) 烷氧基。

2.如申請專利範圍第 1 項的光阻劑組成物，其中該式 1 的化合物是選擇自 α, α -二甲氧基- α -苯基甲基苯基酮和 α -羥基- α, α -二甲基甲基苯基酮所組成之族群中。

3.如申請專利範圍第 1 項的光阻劑組成物，其中光酸產生劑是選擇自二苯基碘六氟磷酸鹽，二苯基碘六氟砷酸鹽，二苯基碘六氟銻酸鹽，二苯基對甲氧基苯基三氟甲烷磺酸鹽，二苯基對甲苯基三氟甲烷磺酸鹽，二苯基對異丁基苯基三氟甲烷磺酸鹽，二苯基對叔丁基苯基三氟甲烷磺酸鹽，三苯基鎢六氟磷酸鹽，三苯基鎢六氟砷酸鹽，三苯基鎢六氟銻酸鹽，三苯基鎢三氟甲烷磺酸鹽，二丁基萘基

92年9月30日 修正
補充

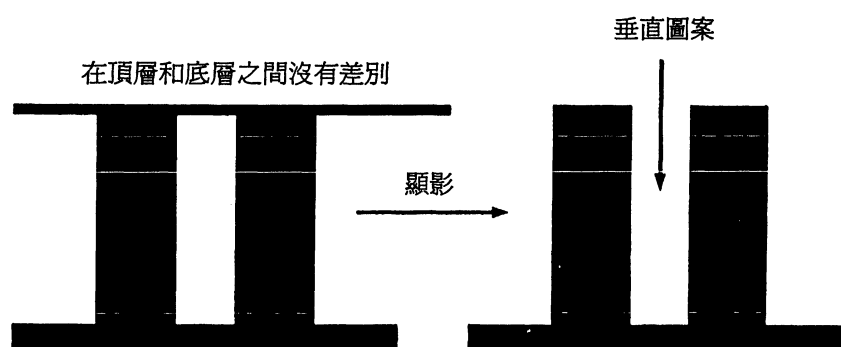


圖 1a

92年9月30日
修訂
初稿

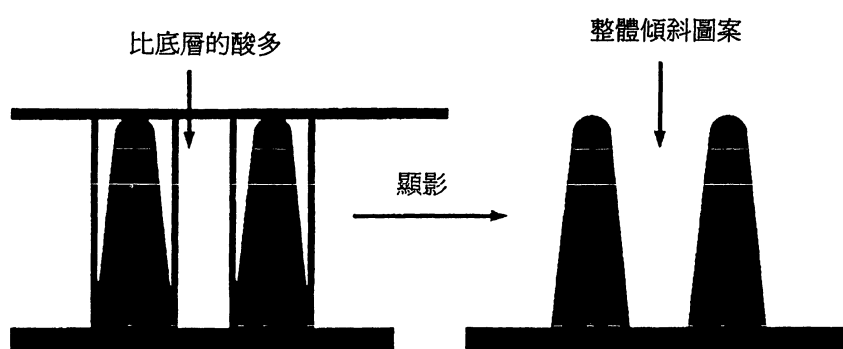


圖 1b