

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎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. 大韓民國；2000/2/16；00-7272

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

本發明是有關於一種化學放大光阻組成(chemically amplified resist composition)，其可藉由各種輻射源，例如：KrF 或 ArF 準分子雷射(excimer laser)所產生之遠紫外線，同步加速器放射之 X-射線和帶電粒子束（例如電子束），來曝光，並可使用於微工程製程中，且特別的是，此種化學放大光阻組成包含（A）一聚合物，其具有酸不穩定基或易被酸分解之官能基(acid labile group)（B）一光酸產生劑(photoacid generator)，以及（C）一低分子量添加物，其可增加抗乾蝕刻性和圖案的解析度。

相關技術說明

一般半導體元件之製備，其係將光阻塗佈於基底上，例如矽晶片上，而覆蓋一層光阻層，並將此光阻層經由曝光而形成圖案，接著經由顯影步驟而形成一正或負圖案，例如經由微影製程產生影像。

隨著 LSI 和 VLSI 技術的發展，近來半導體積體電路的技術已朝向高積集度、高密度、小型化和高速度的方向來發展，而對於極精細的圖案而言，則需要次微米（小於 0.2 微米）之設計規則。為符合此種設計規則的需求，所使用之微影光源的波長已較傳統之 g-線和 i-線來的短，近來微影技術已常使用遠紫外輻射、KrF 或 ArF 準分子雷射、X-射線或電子束當作光源。

用於傳統微影製程之光源為近紫外線，例如 i-線，若將其使用於次 0.25 微米之製程中，則不能適用。因此為達

到次 0.25 微米等級的製程，應使用具較短波長之遠紫外線（由準分子雷射所產生）、X-射線和電子束，其中尤其值得注意的是使用 Kr 或 ArF 準分子雷射。

適用於準分子雷射的光阻組成，包含一具有易被酸分解之官能基的聚合物成分，一可藉由照光而產生酸的成分（在此之後稱為“光酸產生劑”）以及一溶劑，此種光阻係利用以光照射光酸產生劑，來產生化學倍增效果（此種光阻在此之後稱為“化學放大光阻”）。

日本專利申請案 Kokoku 2-27,660 號已揭露一化學放大光阻組成，此組成爲一聚合物，其具有羧酸的第三丁酯基 (tert-butyl ester group) 或酚類的第三丁羰基 (tert-butylcarbonyl group)，以及一光酸產生劑。此種組成的優點爲由照光所產生的酸，可催化分解聚合物之特丁酯基或特丁羰基成爲羥基的反應，而由於此羥基的存在使得光阻曝光的區域極易溶解於鹼性顯影液之中。

然而，使用於 KrF 準分子雷射微影製程之化學放大光阻，其主要係以酚類樹脂作爲基材，由於此酚類樹脂包含芳香環，而芳香環會大量吸收由 ArF 準分子雷射所產生的光。因此，當以 ArF 準分子雷射作爲光源時，並不適合使用酚類樹脂作爲光阻基材。爲了克服此項問題，許多以聚丙烯酸酯 (polyacrylate) 之衍生物來作爲母體樹脂 (matrix resin) 的研究已經進行。此因聚丙烯酸酯衍生物對 ArF 準分子雷射之吸收度遠較酚類樹脂來的小。（請參考日本專利早期公開 Kokoku 4-226,461 號和 Proc. SPIE, 1996,

vol. 2724, p.377)。

雖然聚丙烯酸酯對 ArF 準分子雷射區的波長之吸收度較低，但其抗乾蝕刻性卻不好。為了解決聚丙烯酸酯的缺點，最近許多研究提出一種在聚丙烯酸酯之支鏈上引入脂環族衍生物的方法，以增加其抗乾蝕刻性。但是，由於脂環族衍生物的疏水性，所以會降低此類聚丙烯酸酯與顯影液之間的親合性。再者，為形成 $0.2\mu\text{m}$ 以下的圖案，光阻與基底間的黏著力亦是一個重要的因素。對習知的聚丙烯酸酯母體樹脂而言，增加其與基底間的黏著力的方法是在聚丙烯酸酯的支鏈加上羧酸(請參考 Proc. SPIE, 1997, vol. 3049, p. 126)。然而，若增加過量的羧酸，則聚丙烯酸酯樹脂在鹼性溶液中的溶解度亦隨之增加，也因而改變鹼性顯影液的濃度。

另一種改進抗乾蝕刻性與疏水性的母體樹脂包含順式丁烯二酸酐(anhydrous maleic acid)與烯烴(olefin)的共聚物(copolymer) (Proc. SPIE, 1997, vol. 3049, p. 92)。由於順式丁烯二酸酐具有親水性，故其可作為助催化劑(promoter)與烯烴單體在低溫與低壓下進行共聚合反應。同時可在烯烴單體之側鏈上引入各種取代基，以提高光阻的抗乾蝕刻性與圖案解析度(請參考 Proc. SPIE, 1998, vol. 3333, p. 463)。

最近受到矚目的另一方法係將低分子量添加物加入一光阻組成中，而此光阻組成包含順式丁烯二酸酐與烯烴單體之共聚物，依此方法能改善光阻保留物的覆蓋性質

(coating property)、增加抗乾蝕刻性、降低形成圖案過程中的精製效應(refining effect) (韓國專利早期公開 98-064842 與 Proc. SPIE, 1998, vol. 3333, p. 73)。

發明摘述

本發明的目的就是在提供一種化學放大光阻，其係一種對遠紫外輻射（例如由 KrF 或 ArF 準分子雷射所產生）靈敏之的光阻，且特別的是，此化學放大光阻組成在 ArF 準分子雷射光下具有高透明度，因而提高光阻的解析度和靈敏度，且由於低分子量添加物具有環狀結構，而此環狀結構具有易被酸分解之縮醛(acetal)與縮酮(ketal)基，使得此化學放大光阻有良好的黏著力（對基材而言）、抗乾蝕刻性和顯影效果。

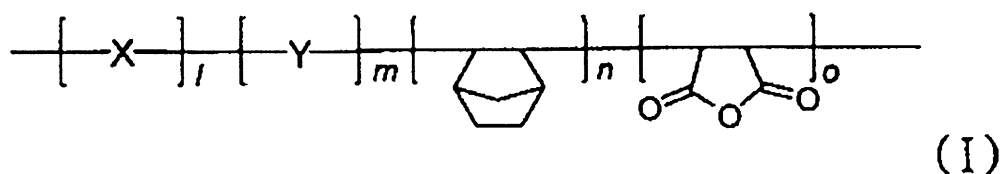
為達到上述目的，本發明提供一之化學放大正光阻的組成，包括：

一多成份之共聚合物(multi-component copolymer)，如結構式 I 所示，此共聚合物的聚苯乙烯換算重量平均分子量(polystyrene-reduced weight average molecular weight) (Mw) 介於 3,000 至 50,000 之間，而此共聚合物之分子量分佈值(Mw/Mn)介於 1.0 至 3.0 之間；

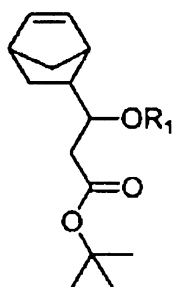
一低分子量添加物，如結構式 V 所示；

一光酸產生劑；以及一溶劑。

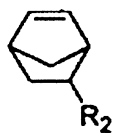
[結構式 I]



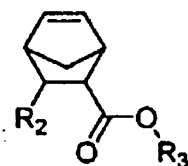
其中重複單元 X 和 Y 分別代表選自由下列結構式(II)
(III)和(IV)所代表之各單體所組成的族群中之一單體：



(II)



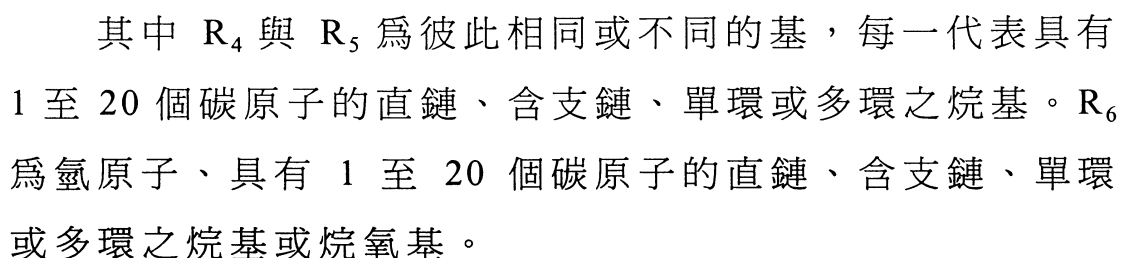
(III)



(IV)

其中 R_1 為氫原子、或直鏈(normal)、含支鏈(branched)、單環或多環之烷基，且此烷基具有 1 至 20 個碳原子、或直鏈、含支鏈、單環或多環之烷羰基，且此烷羰基具有 1 至 20 個碳原子，包括乙醯基(acetyl group)、第三丁基氧

[結構式 V]



實施例之詳細說明

爲了進一步改善有關化學放大正光阻對基材的黏著性、抗乾蝕刻性和顯影性質方面之缺點，本發明提供一種新穎的化學放大正光阻組成，此組成具有一環狀結構，此環狀結構的主鏈包含順-丁烯二酸酐(anhydrous maleic acid)和二環[2,2,1]庚烯(norbornene)衍生物，以改善光組的抗乾蝕刻性，在側鏈上以羥基作爲重覆單位，以改善光組對基材之黏著性。同時，可在側鏈上引入各種易被酸分解之官能基，以改善光阻之靈敏度和解析度。特別是在化學放大正光阻組成中更含有一低分子量添加物，而此低分子量添加物具易被酸分解之官能基，以加強未曝光區的抑制溶解效應(dissolution-inhibiting effect)。

(A)聚合物

本發明之聚合物其重覆單位包含：順-丁烯二酸酐、二環[2,2,1]庚烯或爲二環[2,2,1]庚烯羧酸(norbornene carboxylic acid)衍生物、無水二環[2,2,1]庚烯羧酸衍生物或在側鏈上有羥基或易被酸分解之官能基的二環[2,2,1]庚烯衍生物。再者，依本發明所得之聚合物不溶於或僅微溶於鹼性水溶液中，且含有至少一個可被光酸產生劑分解的保護基。

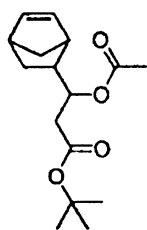
這類聚合物在鹼液中的溶解度係依據其所含有的易被酸分解的官能基之含量來改變，而由光酸產生劑照光後所

產生之酸催化劑能促進此易被酸分解的官能基之分解反應。如此一來，依照主鏈上的二環[2,2,1]庚烯衍生物之含量與型式，便可製備出各種不同的聚合物。若以這類聚合物作為光阻組成，則這種光阻具有優良的抗乾蝕刻性和黏著性（對基材而言）。此外，這種光阻具有較佳的解析度和抗熱性。

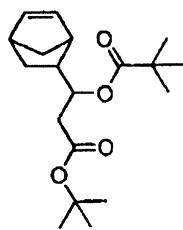
本發明所製備的的聚合物為一多成份的共聚合物，具有重覆單位如結構式 I 所示。

結構式(II)、(III)、(IV)所示之單體，含有至少一個羥基、羧基、或易被酸分解的官能基，以及具有直鏈或環鏈分子的疏水基，由這些單體所組成的聚合物可以增加光阻未曝光區的抑制溶解效應，同時亦可以增加光阻的抗乾蝕刻性。

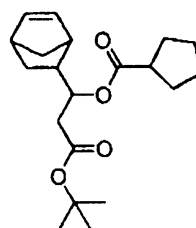
結構式(II)所代表的單體為 3-二環[2,2,1]庚-5-烯-2-基-3-羥基-丙酸-第三丁酯(在此之後稱為”BHP”)或其衍生物。而單體的特殊範例可包括：



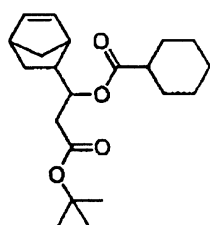
(II-1)



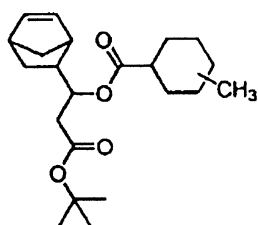
(II-2)



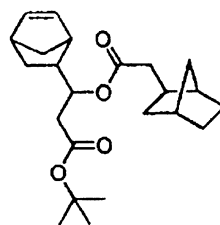
(II-3)



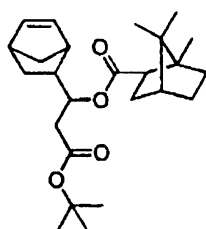
(II-4)



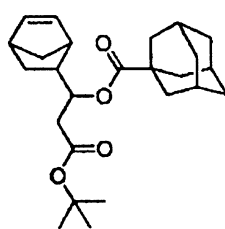
(II-5)



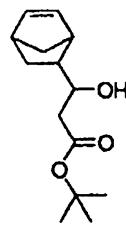
(II-6)



(II-7)

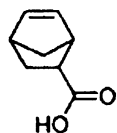


(II-8)

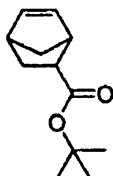


(II-9)

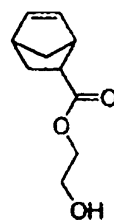
結構式(III)所代表的單體爲二環[2,2,1]庚烯羧酸或其衍生物，而單體的特殊範例可包括：



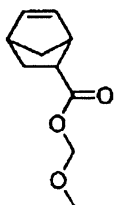
(III-1)



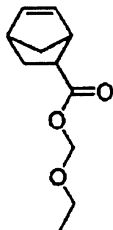
(III-2)



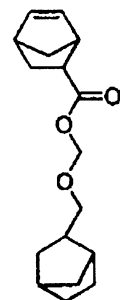
(III-3)



(III-4)

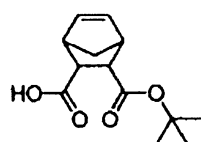


(III-5)

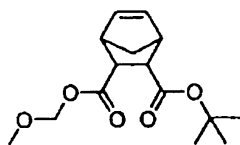


(III-6)

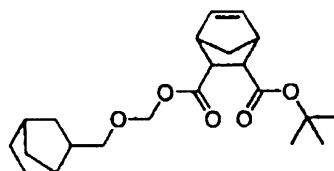
結構式(IV)所示的單體為無水二環[2,2,1]庚烯羧酸或其衍生物，而單體的特殊範例可包括：



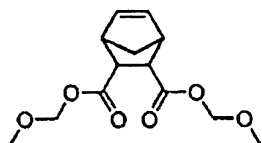
(IV-1)



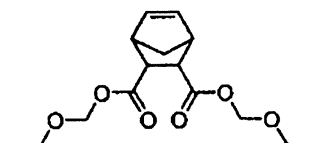
(IV-2)



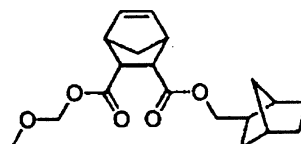
(IV-3)



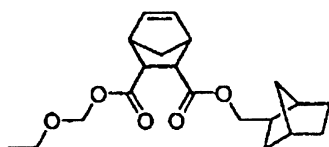
(IV-4)



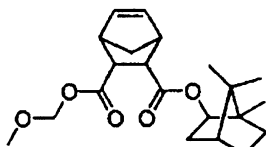
(IV-5)



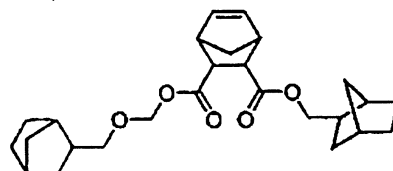
(IV-6)



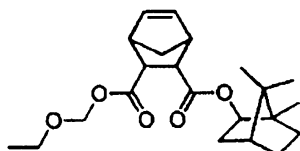
(IV-7)



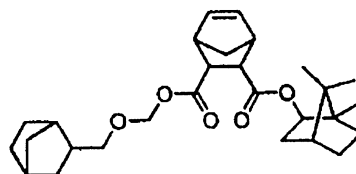
(IV-8)



(IV-9)



(IV-10)

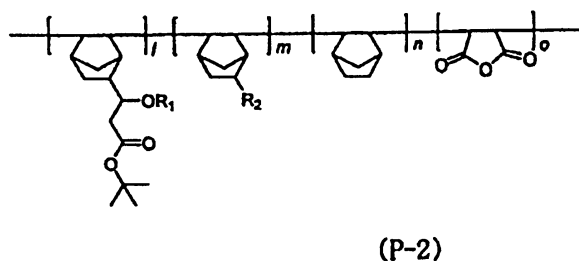
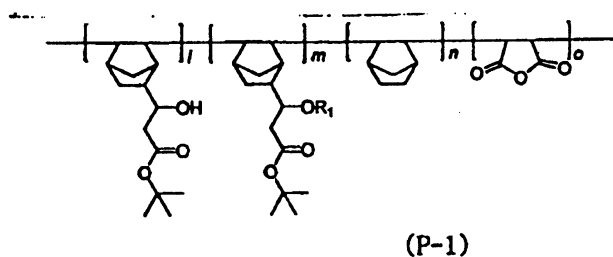


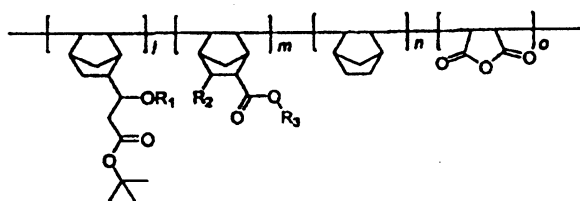
(IV-11)

結構式 I 所代表的聚合物可選自由具有結構式 (II)、(III)或(IV)的二環[2,2,1]庚烯衍生物、二環[2,2,1]庚烯以及順-丁烯二酸酐所組成族群的單體，經由多重共聚合反應 (multi-copolymerization)來製備。

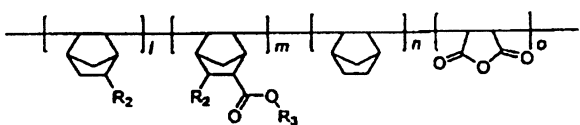
在選擇結構式 I 中的二環[2,2,1]庚烯衍生物 X 與 Y 時，較佳的二環[2,2,1]庚烯衍生物 X 需含有羥基或羧基，如結構式(II-9)、(III-3)與(IV-1)所示，而較佳的二環[2,2,1]庚烯衍生物 Y 既不含有羥基亦不含有羧基，但含有易被酸分解的官能基。

由上述方法所製備的多成份共聚合物可包括下列聚合物。其中樹脂中之重覆單元的含量可依光阻的靈敏度、黏著性（對基材而言）以及解析度的考量作適當的調整。





(P-3)



(P-4)

其中 R_1 , R_2 , R_3 , l , m , n 和 o 定義如上。

此多成份共聚合物包括嵌段共聚合物 (block copolymer)、不規則性共聚合物 (random copolymer) 或接枝狀共聚合物 (graft copolymer)。較佳為由順-丁烯二酸酐與二環[2,2,1]庚烯衍生物所構成之輪替共聚合物 (alternating copolymer) 或不規則性共聚合物。

結構式 I 所代表的聚合物能依已知的聚合反應來製備，且較佳為依使用自由基聚合引發劑 (radical polymerization initiator) 的溶液聚合反應 (solution polymerization) 來製備。自由基聚合引發劑，包括：偶氮化合物，例如偶氮二異丁腈 (azo-bis(isobutyronitrile); AIBN)、二甲基-2,2'-偶氮二異丁酸酯 (dimethyl 2,2'-azo-bis(isobutyrate))、1,1'-偶氮二(環己烷-1-腈) (1,1'-azo-

bis(cyclohexane-1-carbonitrile))、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(2,2'-azo-bis(2-methylbutyronitrile)、2,2'-偶氮二(2,4-甲基戊腈)(2,2'-azo-bis(2,4-dimethylvaleronitrile))、偶氮二異己腈(azo-bis(isocapronitrile))、偶氮二異戊腈(azo-bis(isovaleronitrile))、過氧化二苯甲醯(benzoyl peroxide; BPO)；過氧化十二醯(lauryl peroxide)；和第三丁基過氧化氫(*tert*-butyl hydroperoxide)。

此聚合反應包括整體聚合反應(mass polymerization)、溶液聚合反應、懸浮聚合反應(suspension polymerization)、整體-懸浮聚合反應與乳液聚合反應(emulsion polymerization)。在固體的聚合反應中所使用之適宜溶劑可包括至少一種下列溶劑：苯、甲苯、二甲苯(xylene)、鹵化苯(halogenated benzene)、二甲醚、四氫呋喃(tetrahydrofuran)、1,4-二氧雜環己烷(1,4-dioxane)、乙酸酯(acetate)、酯類、內酯(lactones)、酮類與醯胺。

結構式 I 所代表的聚合物之聚合溫度可依聚合反應引發劑之類型來作適當控制。例如，當聚合反應引發劑為偶氮二異丁腈時，其較佳聚合溫度範圍為 60~80°C。

這些聚合物的分子量與分子量分佈值可由聚合反應所加入的引發劑數量與聚合反應的溫度及時間來作適當控制。

當聚合反應完成後，除去反應混合液中之殘餘未反應單體與副產物的較佳方法係為使用適宜溶劑的沈澱法。此沈澱法中所使用之沉澱溶劑(precipitating solvent)可因所使

用的聚合溶劑(polymerizing solvent)的類型與單體的結構而異。在一些特殊的範例中，適宜的沉澱溶劑例如為甲醇、含有甲醇與蒸餾水的混合溶劑、乙醇、異丙醇、含有異丙醇與己烷的混合溶劑、己烷，以及醚類。

如以凝膠穿透式層析儀(gel permeating chromatography; GPC)分析，結構式 I 所代表之聚合物的聚苯乙烯換算之重量平均分子量(在此之後稱為" M_w ")介於 1,000~100,000 之間。如從所製備之光阻的靈敏性、顯影效果、塗佈性質與抗熱性方面考量，則此些聚合物之 M_w 較佳介於 3,000~50,000 之間。

如果這些聚合物之 M_w 小於 1,000，則因其形成於基材上之薄膜品質不佳，故其覆蓋與顯影性質將會嚴重不良；而當這些聚合物之 M_w 大於 100,000 時，光阻的靈敏性、解析度與顯影效果皆會變差。另外，這些聚合物之分子量分佈值較佳介於 1.0~5.0 之間，更佳是介於 1.0~3.0 之間。

使用凝膠穿透式層析儀量測這些合成後之聚合物的分子量(M_w)與分子量分佈值，而所使用的凝膠穿透式層析儀係採用 1100 系列裝置(由 HP 提供)與 TriSEC 偵測器(由 Viscotek 提供)，而分析條件如下：

-管柱：G2500HXL & G4000HXL

-沖提液：THF

-管柱溫度：40°C

-流速：1.0 ml/min

所換算之分子量值係以單分散(monodispersion)聚苯乙烯為標準。

根據本發明，可以使用一種或多種聚合物作為光阻組成。

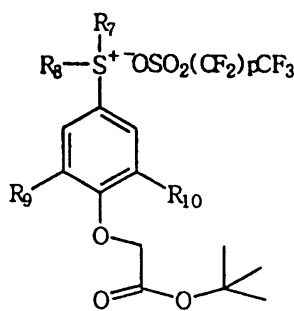
(B)光酸產生劑

本發明之光阻組成中的適宜光酸產生劑包括鎔鹽(onium salts)，例如為碘鎔鹽(iodonium salt)、鎔鹽(sulfonium salt)、磷鎔鹽(phosphonium salt)、重氮鎔鹽(diazonium salt)、吡啶鎔鹽(pyridinium salt)，其中較佳者為三氟甲烷磺酸三苯基鎔(triphenylsulfonium triflate)、三氟甲烷磺酸二苯基(4-甲基苯基)鎔(diphenyl(4-methylphenyl)sulfonium triflate)、三氟甲烷磺酸二苯基(4-第三丁基苯基)鎔(diphenyl(4-*t*-butylphenyl)sulfonium triflate)、三氟甲烷磺酸二苯基(4-甲氧基苯基)鎔(diphenyl(4-methoxyphenyl)sulfonium triflate)、三氟甲烷磺酸二苯基(萘基)鎔(diphenyl(naphtyl)sulfonium triflate)、三氟甲烷磺酸二烷基(萘基)鎔(dialkyl(naphtyl)sulfonium triflate)、九氟丁烷磺酸三苯基鎔(triphenylsulfonium nonaflate)、九氟丁烷磺酸二苯基(4-甲基苯基)鎔(diphenyl(4-methylphenyl)sulfonium nonaflate)、九氟丁烷磺酸二苯基(4-第三丁基苯基)鎔(diphenyl(4-*t*-butylphenyl)sulfonium nonaflate)、九氟丁烷磺酸二苯基(4-甲氧基苯基)鎔(diphenyl(4-methoxyphenyl)sulfonium nonaflate)、九氟丁

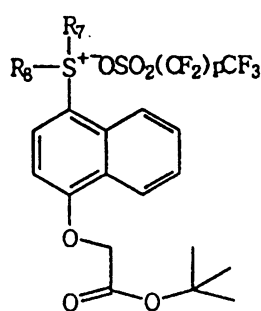
烷磺酸二苯基(萘基)鎢(diphenyl(naphtyl)sulfonium nonaflate)、九氟丁烷磺酸二烷基(萘基)鎢(dialkyl(naphtyl)sulfonium nonaflate)、六氟銻酸三苯基鎢(triphenylsulfonium hexafluoroantimonate)、三氟甲烷磺酸二苯基碘鎢(diphenyliodonium triflate)、甲基苯磺酸二苯基碘鎢(diphenyliodonium methylbenzene sulfonate)、二(環己磺酰)重氮甲烷(bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane)與二(2,4-二甲基苯磺酰)重氮甲烷(bis(2,4-dimethylphenylsulfonyl)diazomethane)。

下列結構式 VII 所代表之鎢鹽可在未曝光區中抑制光阻之溶解，而在曝光區中促進光阻之溶解，使得光阻的曝光區相較於未曝光區更易於溶解，而這是與傳統的光酸產生劑不同之處。

[結構式 VII]



(PAG I)



(PAG II)

其中 R_7 與 R_8 各為一直鏈式、含支鏈、單環或多環烷

基，或是一芳香基(aryl group)； R_9 與 R_{10} 各為一氫、一烷基，或一烷氧基； P 為 0~14 之間的整數。

光阻組成中光酸產生劑的重量為聚合物的 0.1%~30%，而以介於 0.3%~10%者較佳。於本發明的光阻組成中可使用一或多種光酸產生劑。

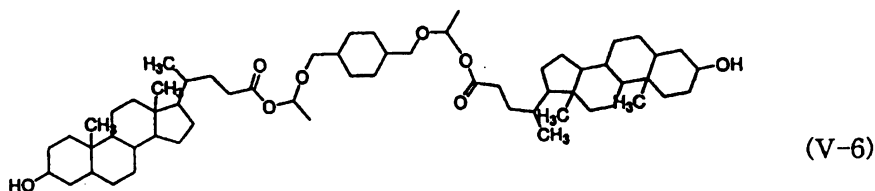
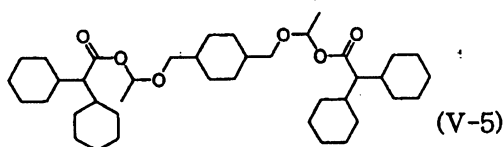
(C)低分子量添加物

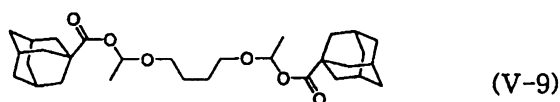
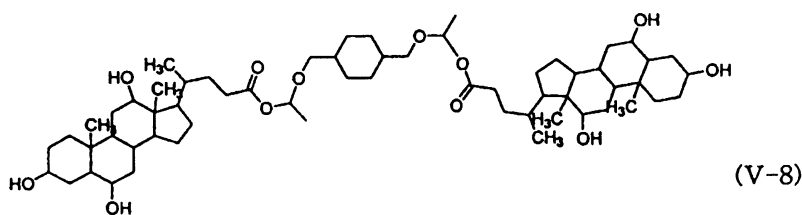
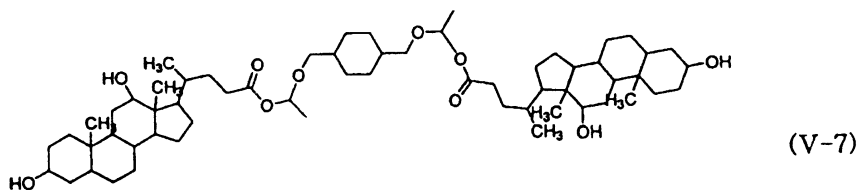
本發明之低分子量添加物可藉其分子上之環狀結構以增加光阻的抗乾蝕刻性，並改善未曝光區的餘留光阻之覆蓋性質，而另一方面藉著曝光區中所產生之酸來增加曝光區在鹼性顯影液中的溶解程度，因而也能在顯影步驟中加強溶解對比(dissolution contrast)，以改善光阻圖案側壁的垂直狀態(verticality)。

具有酸不穩定離去基(acid-labile leaving group)的脂環族衍生物特別適合作為易被酸分解的化合物，以提升其在顯影液中之溶解速率。

本發明之低分子量添加物係為結構式 V 所示之羧酸衍生物。

如結構式 V 所示之羧酸衍生物可包括：





本發明的光阻組成可使用一種或多種低分子量添加物。

在製備本發明光阻時，低分子量添加物之重量為聚合物的 3%~50%，且較佳為 5%~40%。如果低分子量添加物的重量少於 3%，則幾乎沒有任何效果；但如超過 50%，那麼光阻在基材上的黏著力及覆蓋性質皆會嚴重變差。

本發明的光阻組成可視需求而在光阻組成中加入其他添加劑，這些添加劑包括界面活性劑(surfactant)、光暈抑制劑(halation inhibitor)、黏著增強劑，儲存安定劑(storage stabilizer)及消泡劑(antifoaming agent)。

上述適合之界面活性劑包括聚氧十二烷基醚(polyoxylauryl ether)、聚氧十八醯醚(polyoxystearyl

ether)、聚氧乙烯油烯基醚(polyoxyethylene oleyl ether)、聚乙二醇雙十二烷基酯(polyethylene glycol dilaurylate)。在光阻組成中此界面活性劑的重量最好是少於聚合物重量的 2%。

再者，爲了避免曝光後產生之酸的擴散，更可在本發明光阻組成中加入鹼性化合物，其重量較佳爲聚合物的 0.01% ~ 5%。如果重量超過 5%，則雖然酸的擴散程度會降低，但光阻的靈敏度卻會變差。

根據本發明，爲使光阻組成能形成均勻且平坦的覆蓋薄膜，此光阻可溶於具有適當蒸發速率和黏度的溶劑中。

此溶劑包括乙二醇單甲基醚(ethylene glycol monomethyl ether)、乙二醇單乙基醚(ethylene glycol monoethyl ether)、乙二醇單丙基醚(ethylene glycol monopropyl ether)、乙二醇一甲醚乙酸酯(methylcellusolve acetate)、乙二醇一乙醚乙酸酯(ethylcellusolve acetate)、丙二醇單甲基醚乙酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate)、丙二醇單乙基醚乙酸酯(propyleneglycol monoethyl ether acetate)、丙二醇單丙基醚乙酸酯(propyleneglycol monopropyl ether acetate)、甲基乙基酮(methyl ethyl ketone)、環己酮(cyclohexanone)、2-羥基丙酸甲酯(methyl 2-hydroxypropionate)、2-羥基丙酸乙酯(ethyl 2-hydroxypropionate)、二庚酮(2-heptanone)、丙醇酸乙酯(ethyl lactate)與 γ -丁內酯(γ -butyrolactone)。根據本發明，如有需要時可採用一種或多種的上述溶劑於光阻組

成中。

在此方法中，需考慮溶劑之揮發性與黏度以適當調整其用量，使光阻薄膜可以均勻地覆蓋在晶圓上。

本發明之光阻組成係以溶液之狀態來製備，其塗佈在晶圓上後再加以乾燥，即可以形成光阻薄膜。根據本發明，將過濾後之光阻溶液塗佈在晶圓上的方法，可以是旋塗法 (spin coating)、流塗法 (flow coating) 或滾筒塗法 (roll coating)。

以上述方法形成之光阻薄膜的一部分將受到輻射照射，以形成精細的光阻圖案。此輻射源包括紫外線（例如 i-線）、遠紫外線（例如 KrF 與 ArF 準分子雷射）、X 光、與帶電粒子輻射（例如電子束）。可依不同的光酸產生劑來選擇這些輻射源。另外，如有需要時輻射照射之後可加熱此光阻薄膜，以加強其靈敏度。

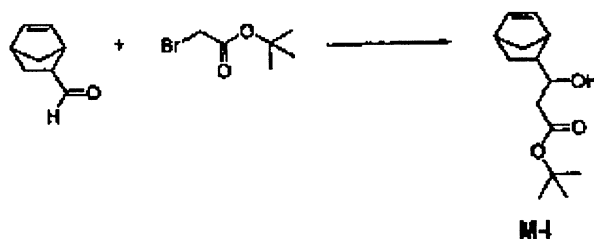
根據本發明，顯影步驟中所使用的顯像液可從以下水溶液中選出，水溶液中含有例如為氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、硅酸鈉 (sodium methasilicate)、氨水、乙胺、正丙胺、三乙胺、氫氧化四甲基銨 (tetramethylammonium hydroxide)、氫氧化四乙基銨，其中尤以氫氧化四甲基銨更佳。如有需要，顯影液中可含有添加劑，例如為界面活性劑或水溶性醇類。

本發明將藉以下之合成範例、聚合反應範例，以及其後之各範例作更詳細的解釋，但這些範例並非用以限定本發明。

單體與低分子量化合物的合成範例

合成範例 1

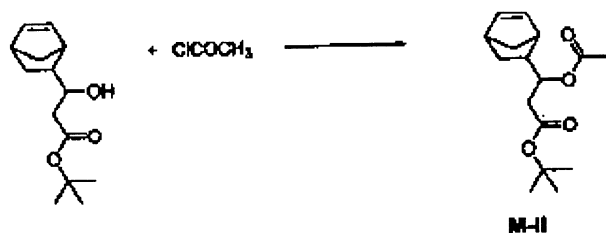
將 50g 鋅-銅偶 (Zn-Cu couple) 和 90ml 四氫呋喃 (tetrahydrofuran; THF) 置於裝有攪拌器 (stirrer) 與迴流濃縮器 (reflux condenser) 的四頸圓底燒瓶中，再將由 53ml 溴乙酸第三丁酯 (*t*-butylbromoacetate) 與 36ml 二環[2,2,1]5-庚烯-2-羧醛 (5-norborene-2-carboxyaldehyde) 溶於 180ml THF 中所形成之溶液緩緩加入此四頸圓底燒瓶中的混合液。然後將此混合溶液在 70°C 下迴流 2 小時，再冷卻到室溫。從反應溶液中分離出鋅-銅偶後，萃取/清洗剩餘的溶液，而後於真空下蒸餾，以得到 39g 3-(2-二環[2,2,1]-5-庚烯基)-3-羥基丙酸第三丁基酯 (3-bicyclo[2,2,1]hept-5-en-2-yl-3-hydroxyl-propionic acid-*tert*-butylester) (簡稱 "BHP", M-I) 之單體。



合成範例 2

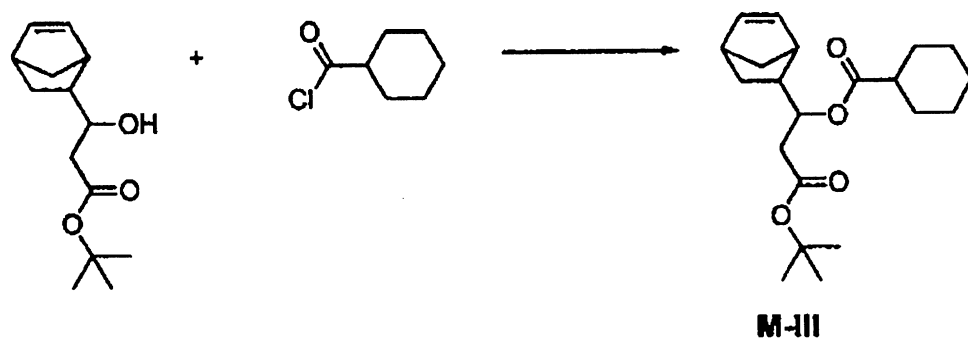
在溫度 0°C 下將 20g 氯乙醯 (acetyl chloride) 加到溶有 50g BHP 之二氯甲烷中，然後將作為催化劑的 32g 三乙胺緩慢地加入此混合溶液。接著在定溫下將此反應混合液攪拌一小時，再減壓蒸餾以去除溶劑。然後以乙醚稀釋此反

應之混合物，再以蒸餾水、碳酸鈉水溶液以及鹽水來清洗。接著在有機層被分開後，以硫酸鎂乾燥剩餘之水層，並待溶劑完全移除後，即可得到 57g 的單體 M-II。



合成範例 3

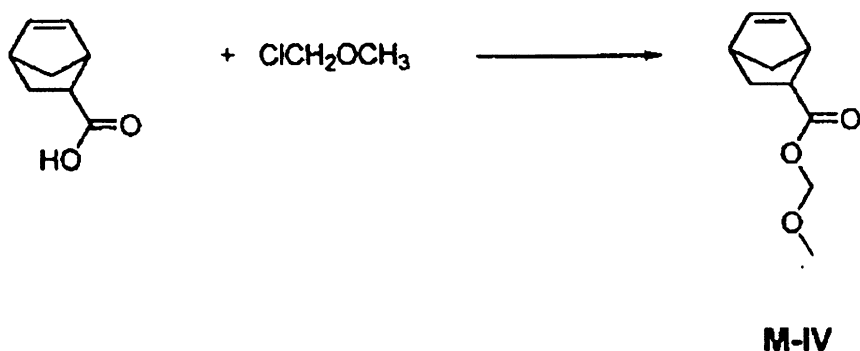
此例中係以與合成範例 2 相同之方法得到 66g 的單體 M-III，除了範例 2 中的 20g 的氯乙醯被替換成 37g 的環己烷醯氯(cyclohexane carbonyl chloride)。



合成範例 4

在溫度 0℃ 下將 21g 氯甲基-甲基醚(chloromethyl methyl ether)加到溶有 30g 二環[2,2,1]庚烯羧酸(norborene

carboxylic acid)的二氯甲烷後。接著緩慢地加入作為鹼性催化劑的 28g 三乙胺於此混合溶液中。然後在定溫下將此反應混合溶液攪拌一小時，再減壓蒸餾以移除溶劑。接著以乙醚稀釋此反應之混合物，再以蒸餾水、碳酸鈉水溶液以及鹽水來清洗。在有機層被分開後，以硫酸鎂乾燥水層。待溶劑完全移除後，就可得到 35g 的單體 M-IV。

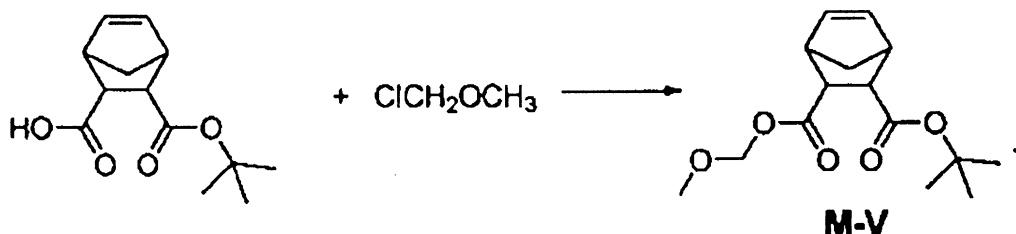


合成範例 5

首先將 67g 二環 [2,2,1]5-庚烯-2,3-雙羧酸酐 (5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride)與 50g 二苯胺基吡啶 (diphenyl aminopyridine)混合溶於 154 ml 第三丁醇中，再於 80°C 下攪拌 24 小時。接著以過量的 5% 氯化氫溶液使反應混合物產生沈澱，再加以過濾並於真空下乾燥，即獲得 62g 的二環 [2,2,1]5-庚烯-2,3-雙羧酸單-第三丁酯 (bicyclo[2,2,1]-5-heptene-2,3-dicarboxylic acid-mono-*tert*-butylester)。

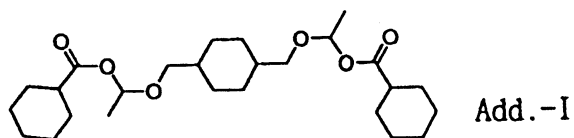
接著以與合成範例 4 相同之方法得到 51g 的單體 M-V，除了將範例 4 中的 30g 二環 [2,2,1]庚烯羧酸替換成二

環[2,2,1]5-庚烯-2,3-雙羧酸單-第三丁酯之外。



合成範例 6

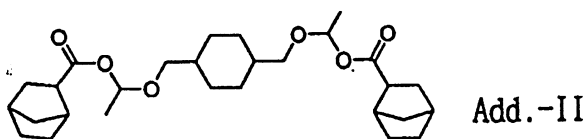
首先在溫度 0℃ 下將 11.8g 環己烷二甲醇二乙烯基醚 (cyclohexane dimethanol divinyl ether) 緩慢地加到溶有 12.8g 環己基羧酸 (cyclohexane carboxylic acid) 與 0.5g 對甲苯磺酸吡啶鎘 (pyridinium p-toluene sulfonate) 的二氯甲烷中，再於室溫下攪拌反應混合溶液一小時。獲得有機層後，再以重碳酸鉀水溶液與二次過量的蒸餾水來清洗有機層。在分離有機層之後，以硫酸鎂乾燥水層，再完全移除溶劑，以餘留油層。接著以過量的異丙醇使反應混合物產生沈澱，再加以過濾並於真空下乾燥，即得 14.7g 的低分子量添加物 Add-I。



Add.-I

合成範例 7

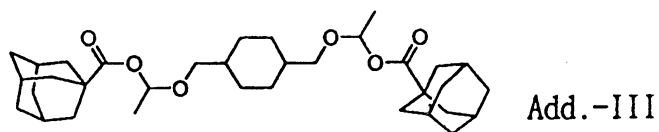
以與合成範例 6 相同之方法得到 15.5g 低分子量添加物 Add.-II，除了將範例 6 中的 12.8g 環己基羧酸替換成 14.0g 二環[2,2,1]庚烯羧酸(norborene carboxylic acid)以外。



Add.-II

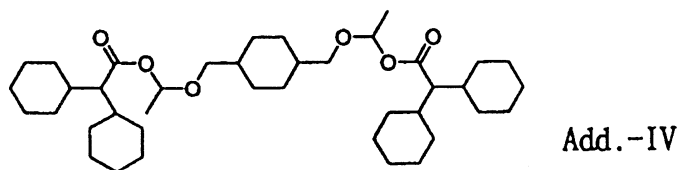
合成範例 8

以與合成範例 6 相同之方法得到 18.1g 低分子量添加物 Add.-III，除了將範例 6 中的 12.8g 環己基羧酸替換成 18.0g 金剛烷羧酸(adamanthane carboxylic acid)以外。



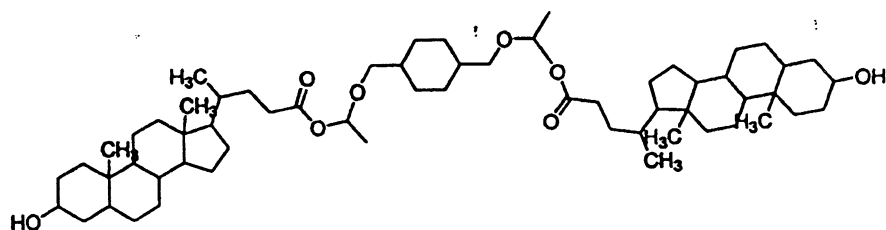
合成範例 9

以與合成範例 6 相同之方法得到 21.0g 低分子量添加物 Add.-IV，除了將範例 6 中的 12.8g 環己基羧酸替換成 22.4g 二環己基乙酸酯(dicyclohexyl acetate)以外。



合成範例 10

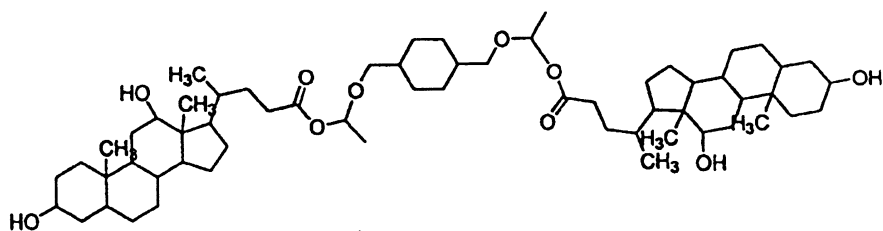
以與合成範例 6 相同之方法得到 30.8g 低分子量添加物 Add.-V，除了將範例 6 中的 12.8g 環己基羧酸替換成 37.7g 石膽酸(lithocholic acid)，以及將二氯甲烷替換成四氫呋喃(THF)以外。



Add.-V

合成範例 11

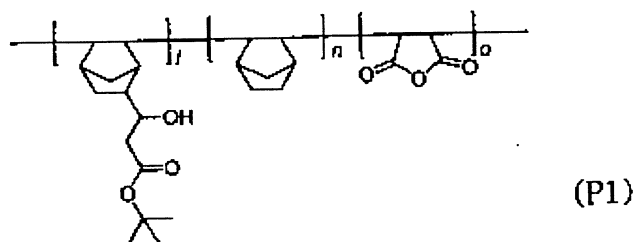
以與合成範例 10 相同之方法得到 31.9g 低分子量添加物 Add.-VI，除了將範例 10 中的 37.7g 石膽酸替換成 39.3g 脫氧膽酸(deoxycholic acid)以外。



Add.-VI

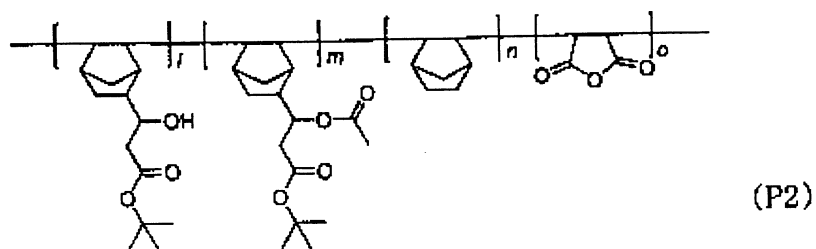
合成範例 12

以與合成範例 8 相同之方法得到 16.3g 低分子量添加物 Add.-VII，除了將範例 8 中的 11.8g 環己烷二甲醇二乙烯基醚替換成 8.5g 丁二醇二乙烯基醚(butane diol divinyl ether)以外。



聚合反應範例 2

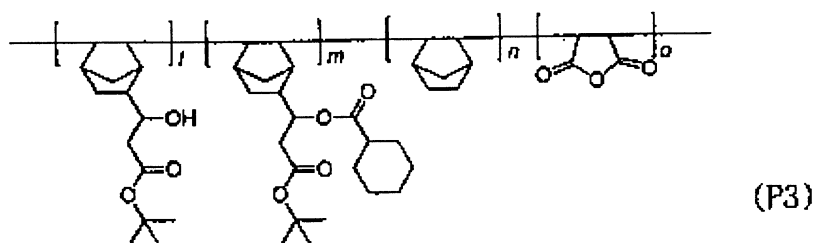
首先將 3.57g 單體 M-I(合成範例 1)、4.21g 單體 M-II(合成範例 3)、4.90g 順丁烯二酸酐以及 1.88g 二環[2,2,1]庚烯加入雙頸圓底燒瓶中。接著加入 0.82g 之 AIBN 作為聚合反應起始劑，並加入 29.12g 二氧雜環己烷為聚合反應之溶劑。接著以聚合反應範例 1 之相同方法得 8.74g 之聚合物 P2，其聚苯乙烯換算重量平均分子量為 8,500。依據所消耗的單體數量來計算，其聚合所得的聚合物 P2 之 $l/m/n/o=0.15/0.15/0.2/0.5$ 。



聚合反應範例 3

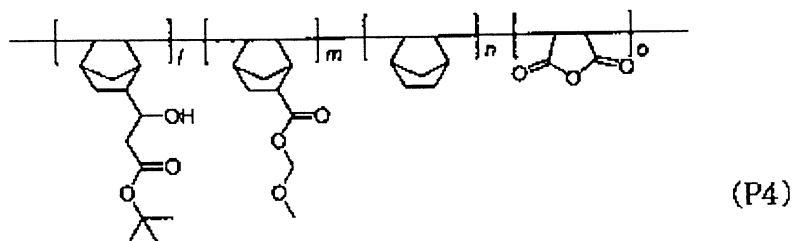
首先將 3.57g 單體 M-I(合成範例 1)、5.23g 單體 M-III(合成範例 3)、4.90g 順丁烯二酸酐以及 1.88g 二環[2,2,1]

庚烯加入雙頸圓底燒瓶中。接著加入 0.82g 之 AIBN 作為聚合反應起始劑，並加入 31.16g 二氧雜環己烷為聚合反應之溶劑。接著以聚合反應範例 1 之相同方法得 8.57g 之聚合物 P3，其聚苯乙烯換算重量平均分子量為 8,000。依據所消耗的單體數量來計算，其聚合所得的聚合物 P3 之 $l/m/n/o=0.15/0.15/0.2/0.5$ 。



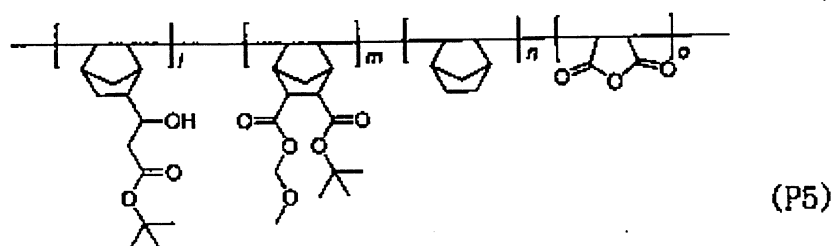
聚合反應範例 4

首先將 3.57g 單體 M-I (合成範例 1)、2.73g 單體 M-IV (合成範例 4)、4.90g 順丁烯二酸酐以及 1.88g 二環[2,2,1]庚烯加入雙頸圓底燒瓶中。接著加入 0.82g 之 AIBN 作為聚合反應起始劑，並加入 26.16g 二氧雜環己烷為聚合反應之溶劑。接著以聚合反應範例 1 之相同方法得 6.54g 之聚合物 P4，其聚苯乙烯換算重量平均分子量為 6,500。依據所消耗的單體數量來計算，其聚合所得的聚合物 P4 之 $l/m/n/o=0.15/0.15/0.2/0.5$ 。



聚合反應範例 5

首先將 3.57g 單體 M-I (合成範例 1)、4.23g 單體 M-V (合成範例 5)、4.90g 順丁烯二酸酐以及 1.88g 二環[2,2,1]庚烯加入雙頸圓底燒瓶中。接著加入 0.82g 之 AIBN 作為聚合反應起始劑，並加入 29.16g 二氧雜環己烷為聚合反應之溶劑。接著以聚合反應範例 1 之相同方法得 7.29g 之聚合物 P5，其聚苯乙烯換算重量平均分子量為 7,600。依據所消耗的單體數量來計算，其聚合所得的聚合物 P5 之 $1/m/n/o=0.15/0.15/0.2/0.5$ 。



聚合反應範例 6

將 3.53 克 3-(2-二環[2,2,1]-5-庚烯基)-3-羥基丙酸第三丁基酯(3-bicyclo[2,2,1]hept-5-en-2-yl-3-hydroxyl-propionic acid-t-butyl ester)、3.21 克的降冰片烯醇、4.52 克的馬來酸酐、0.51 克作為聚合起始劑的 AIBN 以及 22.5 克作為聚

反應範例 1 所得之樹脂(P1))爲 100 重量份爲基準來計算：將 100 重量份的樹脂 P1、1.4 重量份作爲光酸產生劑的三氟甲烷磺酸三苯基鎂(triphenyl sulfonium triflate)、0.2 重量份作爲鹼性添加物之氫氧化四甲基銨(tetramethyl ammonium hydroide)以及 20 重量份由合成範例 6 所得之低分子量添加物 Add.-I 加入 550 重量份的丙二醇甲基醚乙酸酯(propylene glycol methyl ether acetate)之中，再以約爲 0.2 μ m 孔徑之過濾器過濾此混合液。

接著使用旋塗器將上述光阻溶液塗佈在基材上，再於 110°C 下乾燥 90 秒以形成厚度 0.4 μ m 之薄膜。接著以 ArF 準分子雷射步進機(stepper)曝光，並在 110°C 下烘烤 90 秒。然後以重量百分比 2.38 之氫氧化四甲基銨(tetramethylammonium hydroide)溶液進行顯影 60 秒，再清洗及乾燥顯影後之光阻，以形成光阻圖案。

所獲得的光阻圖案在氫氧化四甲基銨溶液之中具有絕佳的顯影特性且與基底之間具有良好的黏著性。其解析度可達 0.14 μ m，且靈敏度可達 26 mJ/cm²。

範例 1 中最適宜的曝光量係由提供 0.15 μ m 線寬/間隙(line-space; L/S)圖案之輻射曝光量來決定，且以顯影後一對一線寬方式，而此最適宜的曝光量即爲光阻之靈敏度，而由最小圖案寬度所決定之最適宜曝光量即爲其解析度。

範例 2~5

如表 1 所示，此數例中光阻之製備方法為：將由聚合反應範例 2~5 所得之樹脂 P2~P5、光酸產生劑、鹼性添加劑以及低分子量添加物 Add.-I(合成範例 6)溶於 550 重量份的丙二醇甲基醚乙酸酯(propylene glycol methyl ether acetate)中，再以約 0.2 μ m 孔徑之過濾器過濾此混合液。接著使用與範例 1 相同之方法，使用 ArF 準分子雷射曝光系統(透鏡之數值孔徑為 0.60)處理以上所得之各光阻組成，而得一正光阻圖案。接著對此光阻圖案進行各種分析檢測，其結果顯示於表 1。

範例 6~10

如表 1 所示，此數例中光阻之製備方法為：將由聚合反應範例 1~5 所得的樹脂 P1 至 P5 中之一、光酸產生劑、鹼性添加劑與低分子量添加物 Add.-III(合成範例 8)溶於 550 重量份的丙二醇甲基醚乙酸酯中，再以約 0.2 μ m 孔徑之過濾器過濾此混合液，而產生表 1 所示之光阻組成。接著使用與範例 1 相同之方法，使用 ArF 準分子雷射曝光系統(透鏡之數值孔徑為 0.60)處理以上所得之各組成，而得一正光阻圖案。接著對此光阻圖案進行各種分析檢測，其結果顯示於表 1。

比較範例 1~5

如表 1 所示，此數例中光阻組成之製備方法與上述範例 6~10 相同，除了未使用低分子量添加物之外。接著使用與範例 1 相同之方法，使用 ArF 準分子雷射曝光系統(透鏡之數值孔徑為 0.60)處理以上所得之各組成，而得一正

光阻圖案。接著對此光阻圖案進行各種分析檢測，其結果顯示於表 1。

[表 1]

	樹 脂 (份)	PAG (份)	鹼性添加劑 (份)	Add. (份)	精製 效應	靈敏度 (mJ/cm ²)	解析度 (μm)
範例1	P1(100)	1.4	0.3	Add.-I (20)	無	24	0.14
範例2	P2(100)	1.4	0.3	Add.-I (20)	無	26	0.14
範例3	P3(100)	1.4	0.3	Add.-I (20)	無	26	0.14
範例4	P4(100)	1.4	0.3	Add.-I (20)	無	24	0.14
範例5	P5(100)	1.4	0.3	Add.-I (20)	無	22	0.13
範例6	P1(100)	1.4	0.3	Add.-III (20)	無	25	0.14
範例7	P2(100)	1.4	0.3	Add.-III (20)	無	27	0.14
範例8	P3(100)	1.4	0.3	Add.-III (20)	無	27	0.14
範例9	P4(100)	1.4	0.3	Add.-III (20)	無	25	0.14
範例10	P5(100)	1.4	0.3	Add.-III (20)	無	23	0.13
比較範例1	P1(100)	1.2	0.2	0	嚴重	28	0.14
比較範例2	P2(100)	1.2	0.2	0	嚴重	30	0.15
比較範例3	P3(100)	1.2	0.2	0	嚴重	30	0.15
比較範例4	P4(100)	1.2	0.2	0	輕微	28	0.15
比較範例5	P5(100)	1.2	0.2	0	輕微	26	0.14
光酸產生劑(PAG)：三氟甲烷磺酸三苯基鎰(triphenylsulfonium triflate) 鹼性添加劑(base)：氫氧化四甲基銨(tetramethylammonium hydroxide) 份：重量份							

如上表 1 所示，由以上各範例與比較範例所得之光阻圖案的黏著性與顯影效果皆良好。再者，即使將上述光阻

組成置於 130°C 之熱墊板上，光阻圖案也完全不會有任何改變，顯示其具有優異的抗熱性。

特別地，有低分子量添加物的光阻組成不會產生精製效應(refining effect)，並能形成具有優良局部性質的光阻圖案。

範例 11~20

如表 2 所示，此數例中光阻之製備方法為：將由聚合反應範例 1~8 所得的樹脂 P1 至 P5 中之一、低分子量添加物、光酸產生劑以及鹼性添加劑溶於 550 重量份的丙二醇甲基醚乙酸酯中，再以約 0.2 μ m 孔徑之過濾器過濾此混合液，而產生表 2 所示之光阻組成。接著使用與範例 1 相同之方法，使用 ArF 準分子雷射曝光系統(透鏡之數值孔徑為 0.60)處理以上所得之各組成，而得一正光阻圖案。接著對此光阻圖案進行各種分析檢測，其結果顯示於表 2。

在這些分析之中，抗乾蝕刻性係藉由 IEM 型蝕刻裝置(由 Tokyo Electron 提供)來進行乾蝕刻，而估算得之。其中進行乾蝕刻的條件為壓力 30 mtorr、氬氣流速 400 sccm、C₄F₈ 流速 11 sccm、O₂ 流速 8 sccm，且蝕刻時間為 120 秒。將此測量結果與用於 Novolak i 線的光阻蝕刻速率比較，所得之相對值亦顯示於下表 2 中。

比較範例 6 與 7

如表 2 所示，此數例中光阻組成之製備方法與上述範例 11~20 相同，除了未使用低分子量添加物之外。接著使用與範例 1 相同之方法，使用 ArF 準分子雷射曝光系統(透

鏡之數值孔徑為 0.60)處理以上所得之各組成，而得一正光阻圖案。接著對此光阻圖案進行各種分析檢測，其結果顯示於表 2。

[表 2]

	樹 脂 (份)	PAG (份)	鹼添加劑 (份)	Add. (份)	靈敏度 (mJ/cm ²)	解析度 (μm)	抗乾蝕 刻性
範例 11	P1(100)	1.4	0.3	Add.-I (20)	24	0.14	1.30
範例 12	P1(100)	1.4	0.3	Add.-II (20)	24	0.14	1.28
範例 13	P1(100)	1.4	0.3	Add.-III (20)	25	0.14	1.22
範例 14	P1(100)	1.4	0.3	Add.-IV (20)	26	0.14	1.24
範例 15	P1(100)	1.4	0.3	Add.-V (20)	26	0.15	1.20
範例 16	P5(100)	1.4	0.3	Add.-I (20)	24	0.13	1.31
範例 17	P5(100)	1.4	0.3	Add.-II (20)	24	0.13	1.29
範例 18	P5(100)	1.4	0.3	Add.-III (20)	23	0.13	1.22
範例 19	P5(100)	1.4	0.3	Add.-IV (20)	25	0.14	1.24
範例 20	P5(100)	1.4	0.3	Add.-V (20)	25	0.14	1.19
比較範例 6	P1(100)	1.2	0.2	0	28	0.14	1.35
比較範例 7	P5(100)	1.2	0.2	0	26	0.15	1.36
用於 KrF 準分子雷射的光阻(使用 PVP 樹脂)							1.34
用於 I-線的光阻(使用 Novolak 樹脂)							1.00
光酸產生劑(PAG)：三氟甲烷磺酸三苯基鎰(triphenylsulfonium triflate) 鹼性添加劑(base)：氫氧化四甲基銨(tetramethylammonium hydroxide) 份：重量份							

綜上所述，本發明之化學放大光阻內之低分子量添加物能與一般的樹脂相容，且此低分子量添加物具有高透光度以及具有在光阻運作的溫度範圍內的熱穩定性。此低分

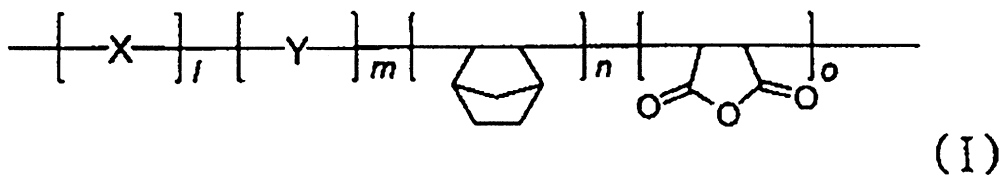
子量添加物容易被曝光後所產生的酸分解，而產生 2 當量 (equivalent weight) 羧酸/每一當量之低分子量添加物，以增加光阻的靈敏度與溶解速率。特別是，若此低分子量添加物含有單環或多環烷基，則能增加光阻的抗乾蝕刻性。含有此低分子量添加物的光阻組成可提供良好的靈敏度、黏著力（對基材而言）以及抗乾蝕刻性。因此，本發明之化學放大光阻組成適用於更進一步縮小線寬的半導體元件製程中，且特別適用於 KrF 與 ArF 準分子雷射之微影製程，而應用於 0.20 μm 以下的微影製程中。

注意的是，本發明中同樣的圖式標號代表相同之成份，且本發明不詳細描述一般已知之功能與結構，以突顯本發明之技術特徵。

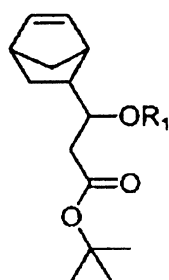
伍、中文發明摘要：

本發明提供一種化學放大正光阻組成，包括：一多成份之共聚合物，如結構式 I 所示，此多成份之共聚合物的聚苯乙烯換算重量平均分子量(Mw)介於 3,000 至 50,000 之間，而其分子重量分布值(Mw/Mn)介於 1.0 至 3.0 之間；一低分子量添加物，如結構式 V 所示；一光酸產生劑；以及一溶劑。

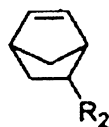
[結構式 I]



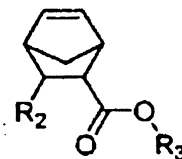
其中重複單元 X 和 Y 分別代表選自由下列結構式(II)(III)和(IV)所代表之各單體所組成的族群中之一單體：



(II)



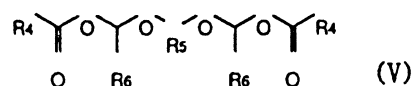
(III)



(IV)

其中 R_1 為氫原子、或直鏈、含支鏈、單環或多環之烷基，且此烷基具有 1 至 20 個碳原子、或直鏈、含支鏈、單環或多環之烷羰基，且此烷羰基具有 1 至 20 個碳原子，包括乙醯基、第三丁基氧羰基、環己烷羰基、金剛烷羰基、二環[2,2,1]庚烷甲基羰基； R_2 為氫原子、羥基、羧基、具有 1 至 20 個碳原子的烷基或烷氧基、含有羥基或羧基之烷基或烷氧基、直鏈或含支鏈的烷氧羰基或烷氧烷羰基或單環或多環之烷氧羰基； R_3 為氫原子、具有 1 至 20 個碳原子的直鏈、含支鏈、單環或多環之烷基，包括：甲烷基、乙烷基、第三丁基、異-丙烷基、金剛烷基、二環[2,2,1]庚烷甲基。1、m、n 與 o 分別代表聚合物重覆單位的數目，其需要符合 $0 \leq l/(1+m+n+o) \leq 0.5$ 、 $0 \leq m/(1+m+n+o) \leq 0.5$ 、 $0 \leq n/(1+m+n+o) \leq 0.35$ 、 $0.4 \leq o/(1+m+n+o) \leq 0.6$ 以及 $0.15 \leq (1+m)/(1+m+n+o) \leq 0.5$ 的條件。

[結構式 V]



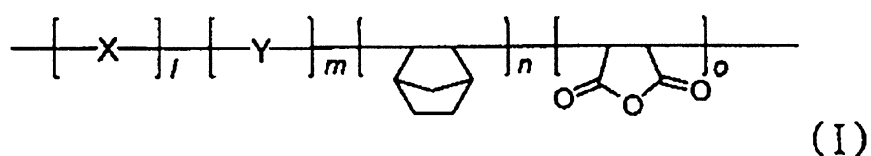
其中 R_4 與 R_5 為彼此相同或不同的基，每一代表具有 1 至 20 個碳原子的直鏈、含支鏈、單環或多環之烷基。 R_6 為氫原子、具有 1 至 20 個碳原子的直鏈、含支鏈、單環或多環之烷基或烷氧基。

本發明之化學放大光阻內之低分子量添加物能與其他一般的樹脂相容，且此低分子量添加物具有高透光度以及具有在光阻運作的溫度範圍內的熱穩定性。此低分子量添加物容易被曝光後所產生的酸分解，而產生 2 當量羧酸/每一當量之低分子量添加物，以增加光阻的靈敏度與溶解速率。特別是，若此低分子量添加物含有單環或多環烷基，則能增加光阻的抗乾蝕刻性。含有此低分子量添加物的光阻組成可提供良好的靈敏度、黏著力（對基材而言）以及抗乾蝕刻性。因此，本發明之化學放大光阻組成適用於更進一步縮小線寬的半導體元件製程中，且特別適用於 KrF 與 ArF 準分子雷射之微影製程，而應用於 $0.20\mu\text{m}$ 以下的微影製程中。

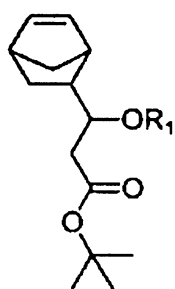
陸、英文發明摘要：

Disclosed is a chemically amplified positive photoresist composition including: a multi-component copolymer represented by the formula I and having a polystyrene-reduced weight average molecular weight (Mw) of 3,000 to 50,000 and a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 1.0 to 3.0; a low molecular weight additive represented by the formula V; an acid generator; and a solvent,

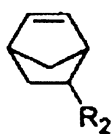
[Formula I]



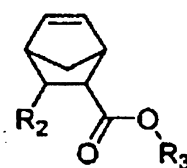
wherein X and Y independently comprise a repeating unit selected from the group consisting of monomers represented by the formulas (II), (III) and (IV):



(II)



(III)



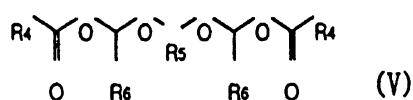
(IV)

wherein R₁ is a hydrogen atom, a normal, branched, monocyclic or polycyclic alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, or a normal, branched, monocyclic or

polycyclic alkyl carbonyl group having 1 to 20 carbon atoms, including acetyl group, t-butyl oxycarbonyl group, cyclohexane carbonyl group, adamantane carbonyl group and bicyclo[2,2,1]heptane methyl carbonyl group; R_2 is a hydrogen atom, a hydroxyl group, a carboxyl group, an alkyl or alkoxy group having 1 to 20 carbon atoms, an alkyl or alkoxy group containing a hydroxyl or carboxyl group, a normal or branched alkyloxycarbonyl or alkoxyalkylcarbonyl group, or a monocyclic or polycyclic alkyloxycarbonyl group; R_3 is a hydrogen atom, or a normal, branched, monocyclic or polycyclic alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, including methyl group, ethyl group, t-butyl group, isopropyl group, adamantyl group, and bicyclo[2,2,1]heptane methyl group; and l, m, n and o are

independently a number representing the repeating unit of the polymer and satisfying $0 \leq 1/(l+m+n+o) \leq 0.5$, $0 \leq m/(l+m+n+o) \leq 0.5$, $0 \leq n/(l+m+n+o) \leq 0.35$, $0.4 \leq o/(l+m+n+o) \leq 0.6$, and $0.15 \leq (l+m)/(l+m+n+o) \leq 0.5$,

[Formula V]



wherein R_4 and R_5 are the same as or different from each other and each represents a normal, branched, monocyclic or polycyclic alkyl group having 1 to 20 carbon atoms; and R_6 is a hydrogen atom, or a normal, branched, monocyclic or polycyclic alkyl or alkoxy group having 1 to 20 carbon atoms.

The low molecular weight additive for chemically amplified resist provided by the present invention has a good compatibility with other normal resins and high transparency to radiations as well as thermal stability in the range of temperature used in processing the resist. The low molecular weight additive is readily decomposed by the action of the acids generated under exposure, generating equivalent weights

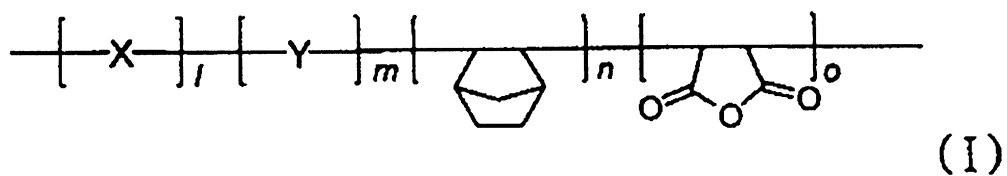
of carboxyl acids per one equivalent weight of the low molecular weight additives to enhance sensitivity and dissolution rate. Particularly, the additive has a structure containing a monocyclic or polycyclic alkyl group that increases dry etching resistance. A resist composition comprising the additive may provide a resist pattern excellent in sensitivity as well as adhesion to substrate and dry etching resistance. Such a resist composition is a promising material greatly suitable for use in the fabrication of semiconductor devices that are expected to have further fineness. Especially, the resist composition is suitable for KrF or ArF excimer laser lithography and thus useful in the fine engineering of less than 0.20 micron patterns.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

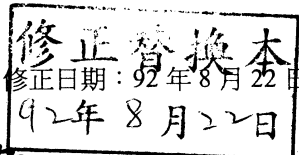
捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：





0704.tif1.doc/012

為第 89126852 號說明書無劃線修正本



發明專利說明書

I224717

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：89126852

※ 申請日期：89.12.15

※IPC 分類：G03F7/39, 7/004

壹、發明名稱：(中文/英文)

具低分子量添加物之化學放大光阻組成

CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST COMPOSITION CONTAINING
LOW MOLECULAR WEIGHT ADDITIVES

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

錦湖石油化學股份有限公司 / Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd.

代表人：(中文/英文) 朴贊求 / PARK, Chan Koo

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國漢城鐘路區瑞麟洞 70 番地

#70, Seorin-dong, Chongno-ku, Seoul, 110-110, Republic of Korea

國 籍：(中文/英文) 大韓民國 / The Republic of Korea

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 金載泳 / KIM, Jae Young

2. 朴柱鉉 / PARK, Joo Hyeon

住居所地址：(中文/英文)

1. 大韓民國大田市儒城區新城洞大林多爾 Apt., 101-307

101-307, Daerim Doore Apt., Shinsung-dong, Yousung-ku, Taejeon-city,
Republic of Korea

2. 大韓民國大田市儒城區田民洞青邱那瑞 Apt, 105-906

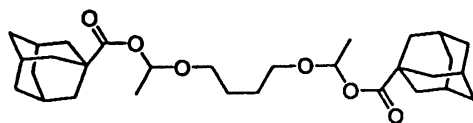
105-906, Chonggunarae Apt., Jeonmin-dong, Yousung-ku, Taejeon-city,
Republic of Korea

國 籍：(中文/英文) 1-2：大韓民國 / The Republic of Korea

92.10.29 修正
年 月 日
補充

修正日期：92 年 10 月 29 日

補充

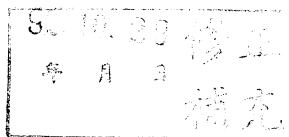


Add.-VII

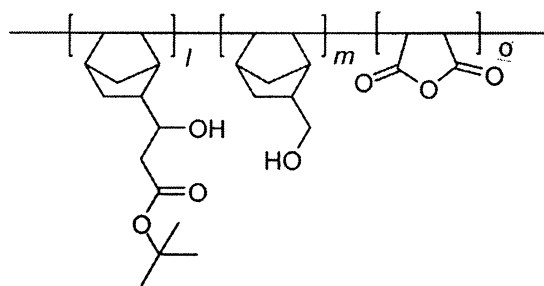
聚合物之合成

聚合反應範例 1

首先將 7.15g M-I 單體(合成範例 1)、4.90g 順-丁烯二酸酐(anhydrous maleic acid)、1.88g 二環[2,2,1]庚烯(norbornene)加入雙頸圓底燒瓶中。接著加入 0.82g AIBN 作為聚合反應起始劑，並加入 27.86g 二氧雜環己烷(dioxane)作為聚合反應之溶劑。接著在室溫下通入氬氣攪拌此反應混合液 2 小時。然後使反應槽溫度保持在 65°C 反應 20 小時，再將聚合反應後的溶液冷卻至室溫。接著以二氧雜環己烷稀釋此聚合反應溶液，再以含過量異丙醇/甲醇(5:1)之混合溶劑使其產生沈澱，而後再加以過濾。接下來以上述相同混合比例之沈澱用溶劑(precipitating solvent)清洗溶液數次，再降壓乾燥而得 9.05g 的聚合物 P1，其聚苯乙烯換算重量平均分子量為 7,800。依據所消耗的單體數量來計算，其聚合所得的聚合物 P1 之 $1/n/o=0.3/0.2/0.5$ 。



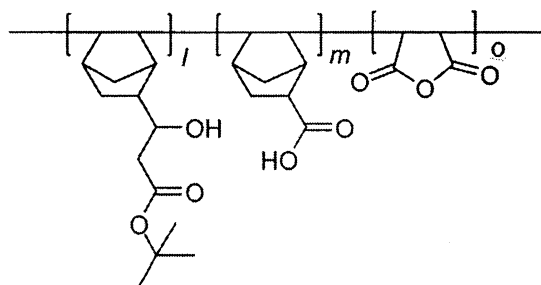
合溶劑的二氧雜環己烷，以相同於聚合反應範例 1 之方法進行反應，以獲得 5.63 克的聚合物(P6)。該聚合物以聚苯乙烯換算平均分子量為 6200。依據所消耗的單體數量來計算，其聚合所得的聚合物 P6 之 $1/m/o=0.2/0.3/0.5$ 。



(P6)

聚合反應範例 7

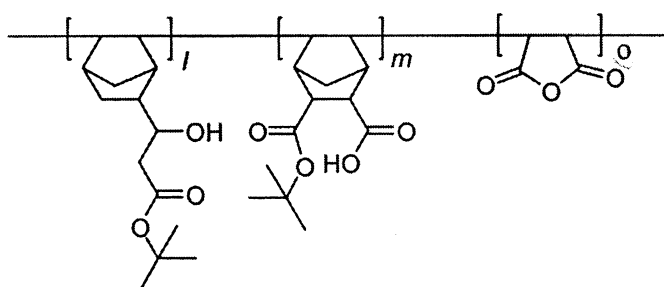
將 3.53 克 3-(2-二環[2,2,1]-5-庚烯基)-3-羥基丙酸第三丁基酯、3.43 克的降冰片烯羧酸、4.52 克的馬來酸酐、0.52 克作為聚合起始劑的 AIBN 以及 22.9 克作為聚合溶劑的二氧雜環己烷，以相同於聚合反應範例 1 之方法進行反應，以獲得 5.21 克的聚合物(P7)。該聚合物以聚苯乙烯換算平均分子量為 5400。依據所消耗的單體數量來計算，其聚合所得的聚合物 P7 之 $1/m/o=0.2/0.3/0.5$ 。



(P7)

聚合反應範例 8

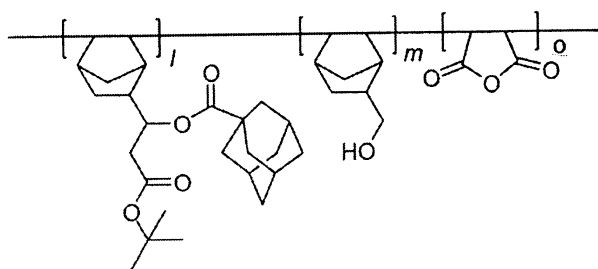
將 3.53 克 3-(2-二環[2,2,1]-5-庚烯基)-3-羥基丙酸第三丁基酯、3.61 克的 3-二環[2,2,1]-5-庚烯基-2,3-二羧酸單第三丁基酯、4.52 克的馬來酸酐、0.53 克作為聚合起始劑的 AIBN 以及 23.2 克作為聚合溶劑的二氧雜環己烷，以相同於聚合反應範例 1 之方法進行反應，以獲得 4.62 克的聚合物(P8)。該聚合物以聚苯乙烯換算平均分子量為 4300。依據所消耗的單體數量來計算，其聚合所得的聚合物 P8 之 $1/m/o=0.25/0.25/0.5$ 。



(P8)

聚合反應範例 9

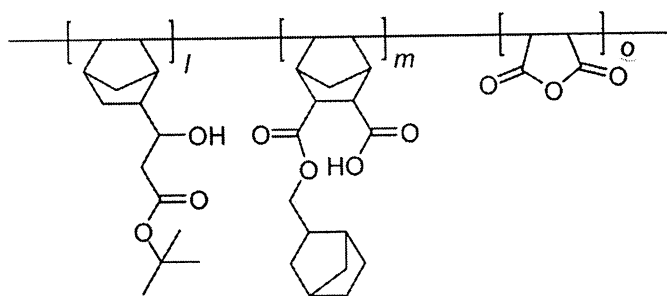
將 6.21 克 1-剛羧酸-1-(2-二環[2,2,1]-5-庚烯基)-2-新-丁氧羰基-乙酯、2.54 克的降冰片烯醇、4.52 克的馬來酸酐、0.60 克作為聚合起始劑的 AIBN 以及 26.5 克作為聚合溶劑的二氧雜環己烷，以相同於聚合反應範例 1 之方法進行反應，以獲得 5.34 克的聚合物(P9)。該聚合物以聚苯乙烯換算平均分子量為 5800。依據所消耗的單體數量來計算，其聚合所得的聚合物 P9 之 $1/m/o=0.2/0.3/0.5$ 。



(P9)

聚合反應範例 10

將 3.53 克 3-(2-二環[2,2,1]-5-庚烯基)-3-羥基丙酸第三丁基酯、2.31 克的二環[2,2,1]-5-庚烯基-2,3-二羧酸單-二環[2,2,1]-2-庚基甲酯、4.52 克的馬來酸酐、0.47 克作為聚合起始劑的 AIBN 以及 20.7 克作為聚合溶劑的二氧雜環己烷，以相同於聚合反應範例 1 之方法進行反應，以獲得 6.03 克的聚合物(P10)。該聚合物以聚苯乙烯換算平均分子量為 6500。依據所消耗的單體數量來計算，其聚合所得的聚合物 P10 之 $l/m/o=0.3/0.2/0.5$ 。

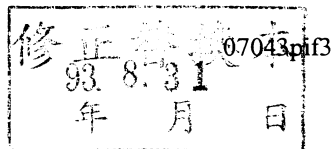


(P10)

光阻之製備與估算

範例 1

此例中本發明光阻組成之製備方法係以樹脂(P1)(聚合



十、申請專利範圍：

1. 一種化學放大正光阻組成，包括：

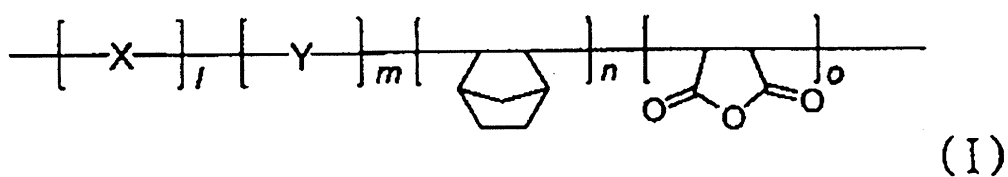
— 100 重量份多成份共聚合物，如結構式 I 所示，該多成份共聚合物的聚苯乙烯換算重量平均分子量(Mw)介於 3,000 至 50,000 之間，而該多成份共聚合物的分子量分佈值(Mw/Mn)介於 1.0 至 3.0 之間；

— 5 至 50 重量份低分子量添加物，如結構式 V 所示；

— 0.3 至 10 重量份光酸產生劑；以及

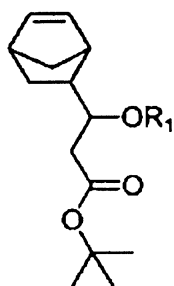
— 一溶劑，

[結構式 I]

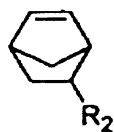


其中重複單元 X 代表下列結構式(II)所代表之單體，

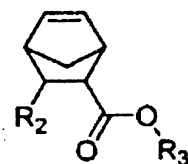
其中 R₁ 為一氫原子、具有 1 至 20 個碳原子的多環烷基；



(II)



(III)



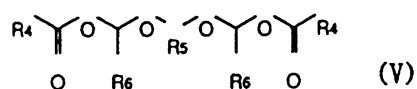
(IV)

且重複單元 Y 代表選自結構式(II) (III)和(IV)所代表之各單體所組成的族群中之一單體，

其中 R_1 為一氫原子、具有 1 至 20 個碳原子的一直鏈、一含支鏈、一單環或一多環之烷基，或具有 1 至 20 個碳原子的一直鏈、一含支鏈、一單環或一多環之烷羰基，包括乙醯基(acetyl group)、第三丁基氧羰基(t-butyl oxycarbonyl group)、環己烷羰基(cyclohexane carbonyl group)、金剛烷羰基(adamantane carbonyl group)、二環[2,2,1]庚烷甲基羰基(bicyclo[2,2,1]heptane methyl carbonyl group)； R_2 為一氫原子、一羥基、一羧基、具有 1 至 20 個碳原子的一烷基或一烷氧基、含有一羥基或一羧基之烷基或烷氧基、一直鏈或一含支鏈的烷氧羰基(alkyloxycarbonyl)或烷氧烷羰基(alkyloxyalkylcarbonyl)、一單環或一多環之烷氧羰基； R_3 為一氫原子、具有 1 至 20 個碳原子的一直鏈、一含支鏈、一單環或一多環之烷基，包括：甲烷基、乙烷基、第三丁基、異-丙烷基、金剛烷基、二環[2,2,1]庚烷甲基；且 l 、 m 、

n 與 o 分別代表聚合物重覆單位的數目，其需要符合
 $0 \leq l/(1+m+n+o) \leq 0.5$ 、 $0 \leq m/(1+m+n+o) \leq 0.5$ 、
 $0 \leq n/(1+m+n+o) \leq 0.35$ 、 $0.4 \leq o/(1+m+n+o) \leq 0.6$ 以 及
 $0.15 \leq (1+m)/(1+m+n+o) \leq 0.5$ 的條件，

[結構式 V]



其中 R_4 與 R_5 為彼此相同或不同的基，每一代表具有 1 至 20 個碳原子的一直鏈、一含支鏈、一單環或一多環之烷基； R_6 為一氫原子、具有 1 至 20 個碳原子的一直鏈、一含支鏈、一單環或一多環之烷基或烷氧基。