

公 告 本

申請日期	2001. 1. 19
案 號	90101254
類 別	G03F 7/039

A4
C4

526388

(以上各欄由本局填註)

0116522N

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	化學放大正型抗蝕劑組成物
	英 文	CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE RESIST COMPOSITION
二、發明 創作人	姓 名	1.上谷保則 2.金晟賢 3.高田佳幸
	國 籍	1.日本 2.大韓民國 3.日本
	住、居所	1.大阪府豐中市曾根東町 2-10-2-231 2.大韓民國ソウル特別市松波區蠶室洞 302 3.大阪府豐中市曾根東町 2-11-7-108
三、申請人	姓 名 (名稱)	住友化學工業股份有限公司 (住友化學工業株式會社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	大阪府中央區北浜四丁目 5 番 33 號
	代 表 人 姓 名	米倉弘昌

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權
2000 年 1 月 24 日特願 2000-013848

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）

發明背景

本發明係關於一種用於半導體細微處理之化學放大正型抗蝕劑組成物。

通常，在半導體細微處理中已採用使用抗蝕劑組成物之光刻程序。在光刻法中，解析度可隨曝光光波長之降低而改良，其原則上如瑞利(Rayleigh)繞射限制方程式所述。已採用 436 奈米波長之 g-線、365 奈米波長之 i-線、及 248 奈米波長之 KrF 準分子雷射作為用於半導體製造之光刻法之曝光光源。因此，波長逐年變短。193 奈米波長之 ArF 準分子雷射被視為有前途之下一代曝光光源。

用於 ArF 準分子雷射曝光機或使用較短波長光源之曝光機之鏡片比習知曝光光源具有較短之壽命。因此，希望曝光於 ArF 準分子雷射需要較短之時間。因此，增強抗蝕劑之敏感度為必要的。結果，已使用所謂之化學放大型抗蝕劑，其利用由於曝光產生之酸之催化作用，而且含具有可因酸之作用分離之基之樹脂。

已知希望用於 ArF 準分子雷射曝光用抗蝕劑之樹脂不具有芳族環，以確定抗蝕劑之穿透率，但是具有脂環族環取代芳族環以賦予乾蝕刻抗性。迄今各種樹脂，如敘述於 D.C.Hofer 之 Journal of Photopolymer Science and Technology，第 9 卷，第 3 期，第 387-398 頁(1996)者，為此種樹脂。

然而，習知之樹脂具有由於黏附性不足而趨於發生顯影時圖案剝離之問題，特別是在極性不足時。抗蝕劑中亦希

五、發明說明 (2)

望優良之乾蝕刻抗性，因為在光刻法中形成之抗蝕劑圖案之抗蝕劑膜功能為積體電路製造中乾蝕刻程序之保護膜。

本發明之目的為提供一種化學放大正型抗蝕劑組成物，其含樹脂成分及適合用於利用 ArF、KrF 等之準分子雷射光刻法之酸產生劑，而且對基質之黏附性及乾蝕刻抗性令人滿意，同時呈現各種優良之抗蝕劑性能特徵，如敏感度與解析度。

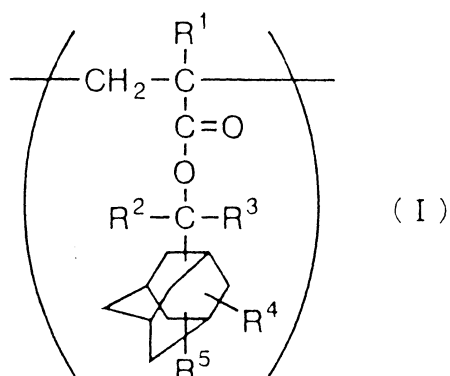
本發明之發明人發現一種包括具有特定結構聚合單位之樹脂成分之化學放大正型抗蝕劑組成物對基質之黏附性及乾蝕刻抗性優良，而且如敏感度與解析度之各種抗蝕劑性能特徵平衡之事實。本發明人已基於此發現而完成。

發明概要

本發明提供一種化學放大正型抗蝕劑組成物，其包括樹脂(X)，其本質上不溶或微溶於鹼，但在接受酸之作用時變成溶於鹼，而且具有

(a)下式(I)表示之聚合單位，其衍生自(甲基)丙烯酸 1-金剛

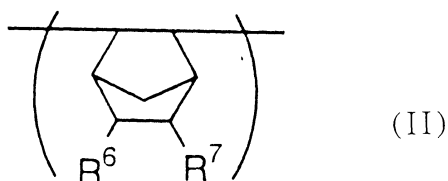
烷基-1-烷基烷酯：



五、發明說明 (3)

其中 R^1 表示氫或甲基， R^2 與 R^3 各獨立地表示具有 1 至 4 個碳原子之烷基，及 R^4 與 R^5 各獨立地表示氫、羥基或烷基，

(b) 下式 (II) 表示之聚合單位，其衍生自脂環族烯烴，如降冰片烯：

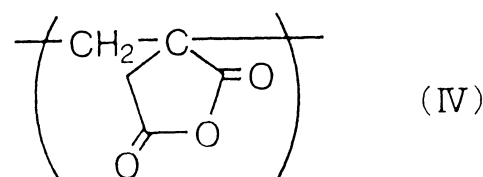
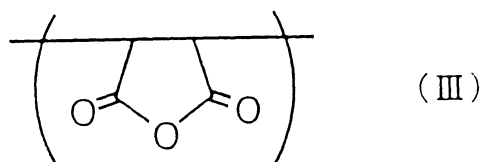


其中 R^6 與 R^7 各獨立地表示氫、具有 1 至 3 個碳原子之烷基、具有 1 至 3 個碳原子之羥烷基、羧基、氰基、或 $-\text{COOR}^8$ 表示之基，其中 R^8 表示醇殘基，或 R^6 與 R^7 一起形成 $-\text{C}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})-$ 表示之羧酸酐殘基，及

(c) 衍生自選自順丁烯二酸酐與伊康酸酐之不飽和二羧酸酐之聚合單位；及
酸產生劑 (Y)。

較佳具體實施例之詳細說明

衍生自選自順丁烯二酸酐與伊康酸酐之不飽和二羧酸酐由以下式 (III) 或 (IV) 表示：



五、發明說明(4)

雖然在 ArF 準分子雷射光刻法之抗蝕劑中使用降冰片烯與順丁烯二酸酐之交錯共聚物敘述於 T.I. Wallow 等人之 Proc.SPIE, 第 2724 卷, 第 355-364 頁(1996), 本發明抗蝕劑組成物包括之樹脂更具有式(I)表示之聚合單位, 其具有酸可分離之整體。組合式(I)表示之聚合單位及式(II)與(III)或(IV)表示之聚合單位, 可改良對基質之黏附性、乾蝕刻抗性、敏感度及解析度。

在式(I)中, R^1 為氫或烷基。在 R^1 為氫時, 特別地改良對基質之黏附性及乾蝕刻抗性。 R^2 與 R^3 各獨立地表示具有 1 至 4 個碳原子之烷基。 R^2 或 R^3 表示之烷基為直鏈通常為有利的, 雖然烷基可為分支。 R^2 或 R^3 表示之烷基之特定實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、與丁基。 R^4 與 R^5 各獨立地表示氫、羥基或烷基, 及 R^4 或 R^5 表示之基可在金剛烷環上之任何位置取代。 R^4 或 R^5 表示之烷基可具有約 1 至 4 個碳原子。金剛烷環可在 1-位置或 2-位置鍵結至式(I)中鍵聯 R^2 與 R^3 之碳。通常, 1-金剛烷基較佳。

用於衍生式(I)聚合單位之單體之實例包括丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙酯、甲基丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙酯、丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-乙基丙酯、丙烯酸 1-(3-羥基-1-金剛烷基)-1-甲基乙酯、及丙烯酸 1-(3-甲基-1-金剛烷基)-1-甲基乙酯。

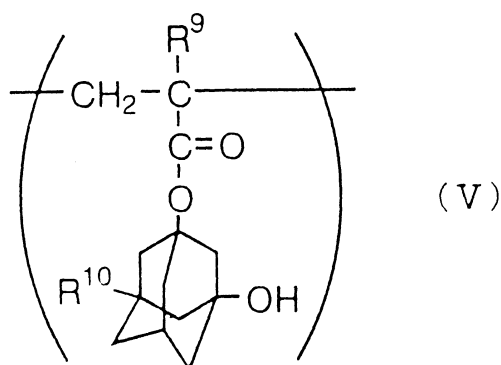
式(II)中之 R^6 與 R^7 各獨立地表示氫、具有 1 至 3 個碳原子之烷基、具有 1 至 3 個碳原子之羥烷基、羥基、氰基、或 $-COOR^8$ 表示之基, 其中 R^8 表示醇殘基。或者, R^6 與 R^7

五、發明說明 (5)

一起形成 $-C(=O)OC(=O)-$ 表示之羧酸酐殘基。R⁶ 與 R⁷ 表示之烷基之實例包括甲基、乙基、與丙基。R⁶ 與 R⁷ 表示之經烷基之實例包括經甲基與 2-經乙基。R⁸ 表示之醇殘基之實例包括具有 1 至 8 個碳原子之未取代或經取代烷基及 2-氧雜環戊烷-3-或-4-基。經取代烷基之取代基之實例包括經基及脂環族經殘基。R⁶ 與 R⁷ 表示之羧酸殘基 $-COOR^8$ 之特定實例包括甲氧基羰基、乙氧基羰基、2-經乙氧基羰基、第三丁氧基羰基、2-氧雜環戊烷-3-基氧基羰基、2-氧雜環戊烷-4-基氧基羰基、1,1,2-三甲基丙氧基羰基、1-環己基-1-甲基乙氧基羰基、1-(4-甲基環己基)-1-甲基乙氧基羰基、及 1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙氧基羰基。

本發明抗蝕劑組成物包括之樹脂(X)除了式(I)表示之聚合單位、式(II)表示之聚合單位、及式(III)或(IV)表示之聚合單位，可視情況地具有其他之聚合單位。至於選用聚合單位，不具有芳族環但具有環形結構之單位，如脂族環、內酯環或環形酸酐殘基。至於脂族環，脂族環經殘基較佳，特別是交聯經環，如硼烷環、降冰片烷環、三環癸烷環、四環癸烷環、與金剛烷環。更特別地，可提及衍生自(甲基)丙烯酸之脂環族酯之聚合單位、衍生自脂環族羧酸之乙烯酯或異丙烯酯等，作為選用聚合單位之實例。此外，本發明抗蝕劑組成物包括之樹脂(X)可部份地含自由羧酸基或醇系經基。為了改良對基質之黏附性及乾蝕刻抗性，特佳為樹脂(X)含衍生自下式(V)表示之(甲基)丙烯酸 1-金剛烷酯之聚合單位：

五、發明說明(6)



其中 R^9 表示氫或甲基，及 R^{10} 表示氫或羥基。

如上所示，本發明抗蝕劑組成物包括之樹脂(X)可具有衍生自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之聚合單位，如式(I)之聚合單位，及選用單位，式(V)之聚合單位及其他之(甲基)丙烯酸酯。衍生自丙烯酸酯之聚合單位比衍生自甲基丙烯酸酯之聚合單位佳，因為衍生自丙烯酸酯之聚合單位在乾蝕刻步驟，比衍生自甲基丙烯酸酯之聚合單位較不易造成降低分子量之解聚合反應。例如，式(I)之 R^1 較佳為氫及式(V)之 R^9 較佳為氫。

通常，用於化學放大正型抗蝕劑組成物之樹脂本質為不溶或微溶於鹼，但是在接受酸之作用時變成溶於鹼，因為樹脂中份之基藉由酸之作用而分離。在本發明抗蝕劑組成物包括之樹脂(X)中，式(I)聚合單位中之酯基藉由酸之作用而分離，而且樹脂(X)變成溶於鹼。因此，本發明之抗蝕劑組成物功能為正型。如果需要，樹脂(X)更可具有其他可因酸之作用而分離之聚合單位。

各種羧酸酯基可為在此其他聚合單位中可因酸之作用而分離之基。羧酸酯基之實例包括具有約 1 至 6 個碳原子之

五、發明說明 (7)

烷酯，如第三丁酯，縮醛型酯，如甲氧基甲酯、乙氧基甲酯、1-乙氧基乙酯、1-異丁氧基乙酯、1-異丙氧基乙酯、1-乙氧基丙酯、1-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、1-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、1-[2-(1-金剛烷氧基)乙氧基]乙酯、1-[2-(1-金剛烷羰氧基)乙氧基]乙酯、四氫-2-呋喃酯、及四氫-2-呋喃酯，及脂環族酯，如異降冰片酯。用於衍生此羧酸酯基之單體可為丙烯型單體，如丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯，鍵結至羧酸酯基之脂環族型單體，如降冰片烯羧酸酯、三環癸烯羧酸酯，及脂環族酸酯，其中丙烯酸或甲基丙烯酸與來自酯基之脂環族基，如 Iwasa 等人之 Journal of Photopolymer Science and Technology，第 9 卷，第 3 期，第 447-456 頁(1996)所述。

本發明抗蝕劑組成物包括之樹脂(X)可藉衍生式(I)聚合單位之(甲基)丙烯酸 1-金剛烷基-1-烷基烷酯；衍生式(II)聚合單位之脂環族烯烴；

選自順丁烯二酸酐與伊康酸酐之不飽和二羧酸酐；及如果需要，使用之選用單體之共聚合製造。

通常較佳為，基於用於共聚合之所有單體總量，(甲基)丙烯酸 1-金剛烷基-1-烷基烷酯之量為 5 至 60 莫耳%，及脂環族烯烴與不飽和二羧酸酐之總量為 10 至 95 莫耳%，雖然較佳範圍可視用於圖案化曝光之輻射種類及使用之選用單體之種類(如果需要)而改變。通常，脂環族烯烴與不飽和二羧酸酐形成交錯共聚物。

基於用於共聚合之所有單體總量，即，包括選用單體，

五、發明說明 (8)

(甲基)丙烯酸 1-金剛烷基-1-烷基烷酯、脂環族烯烴與不飽和二羧酸酐之總量為 40 莫耳%或更高為有利的，更佳為 50 莫耳%或更高。基於用於共聚合之所有單體總量，衍生式(V)聚合單位之單體量為 60 莫耳%或更少，較佳為 50 莫耳%或更少。

共聚合可依照習知方法進行。例如，樹脂(X)可藉由將單體溶於有機溶劑，然後在聚合引發劑(如偶氮化合物)存在下進行聚合反應而得到。偶氮化合物之實例包括 2,2'-偶氮貳異丁腈與 2,2'-偶氮貳(2-甲基丙酸酯)。在聚合反應完成後，反應產物藉再沈澱等純化為有利的。

另一個成分酸產生劑藉由以輻射活性射線，如光與電子束，照射成分本身或包括成分之抗蝕劑組成物而分解產生酸。由酸產生劑產生之酸作用於樹脂，使因存在於樹脂之酸之作用分離之基分離。此酸產生劑之實例包括鎘鹽化合物、有機鹵化合物、砒化合物、及磺酸化合物。特別地，可提及以下之化合物：

- 三氟甲烷磺酸二苯碘鹽、
- 三氟甲烷磺酸 4-甲氧基苯基苯碘鹽、
- 四氟硼酸貳(4-第三丁基苯基)碘鹽、
- 六氟磷酸貳(4-第三丁基苯基)碘鹽、
- 六氟鎢酸貳(4-第三丁基苯基)碘鹽、
- 三氟甲烷磺酸貳(4-第三丁基苯基)碘鹽、
- 六氟磷酸三苯鎢、
- 六氟鎢酸三苯鎢、

五、發明說明(9)

三氟甲烷磺酸三苯銻、
 六氟銻酸 4-甲氧苯基二苯銻、
 三氟甲烷磺酸 4-甲氧基苯基二苯銻、
 三氟甲烷磺酸對-甲苯基二苯銻、
 全氟丁烷磺酸對-甲苯基二苯銻、
 全氟辛烷磺酸對-甲苯基二苯銻、
 三氟甲烷磺酸 2,4,6-三甲基苯基二苯銻、
 三氟甲烷磺酸 4-第三丁基苯基二苯銻、
 六氟磷酸 4-苯基硫苯基二苯銻、
 六氟銻酸六氟磷酸 4-苯基硫苯基二苯銻、
 六氟銻酸 1-(2-萘醯基甲基)硫代鎳鹽、
 三氟甲烷磺酸 1-(2-萘醯基甲基)硫代鎳鹽、
 六氟銻酸 4-羥基-1-萘基二甲銻、
 三氟甲烷磺酸 4-羥基-1-萘基二甲銻、
 2-甲基-4,6-貳(三氯甲基)-1,3,5-三吡、
 2,4,6-參(三氯甲基)-1,3,5-三吡、
 2-苯基-4,6-貳(三氯甲基)-1,3,5-三吡、
 2-(4-氯苯基)-4,6-貳(三氯甲基)-1,3,5-三吡、
 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-貳(三氯甲基)-1,3,5-三吡、
 2-(4-甲氧基-1-萘基)-4,6-貳(三氯甲基)-1,3,5-三吡、
 2-(苯并[d][1,3]二噁烷-5-基)-4,6-貳(三氯甲基)-1,3,5-三吡、
 2-(4-甲氧基苯乙烯基)-4,6-貳(三氯甲基)-1,3,5-三吡、
 2-(3,4,5-三甲氧基苯乙烯基)-4,6-貳(三氯甲基)-1,3,5-三

五、發明說明 (10)

吡、

2-(3,4-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-貳(三氯甲基)-1,3,5-三

吡、

2-(2,4-三甲氧基苯乙烯基)-4,6-貳(三氯甲基)-1,3,5-三

吡、

2-(2-甲氧基苯乙烯基)-4,6-貳(三氯甲基)-1,3,5-三吡、

2-(4-丁氧基苯乙烯基)-4,6-貳(三氯甲基)-1,3,5-三吡、

2-(4-戊氧基苯乙烯基)-4,6-貳(三氯甲基)-1,3,5-三吡、

二苯基二磺、

二對-甲苯基二磺、貳(苯基磺醯基)重氮甲烷、

貳(4-氯苯基磺醯基)重氮甲烷、

貳(對-甲苯基磺醯基)重氮甲烷、

貳(4-第三丁基苯基磺醯基)重氮甲烷、

貳(2,4-二甲苯基磺醯基)重氮甲烷、

貳(環己基磺醯基)重氮甲烷、

(苯甲醯基)(苯基磺醯基)重氮甲烷、

對-甲苯磺酸 1-苯甲醯基-1-苯基甲酯(所謂之安息香甲
苯磺酸酯)、

對-甲苯磺酸 2-苯甲醯基-2-羥基-2-苯基乙酯(所謂之 α -
羥甲基安息香甲
苯磺酸酯)、

三甲烷磺酸 1,2,3-三苯酯、

對-甲苯磺酸 2,6-二硝基苯酯、

對-甲苯磺酸 2-硝基苯酯、

對-甲苯磺酸 4-硝基苯酯、

五、發明說明(11)

N-(苯基磺氧基)琥珀醯亞胺、

N-(三氟甲基磺氧基)琥珀醯亞胺、

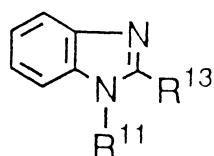
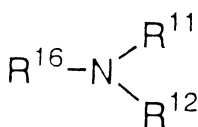
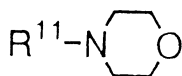
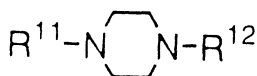
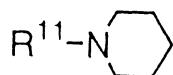
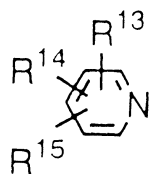
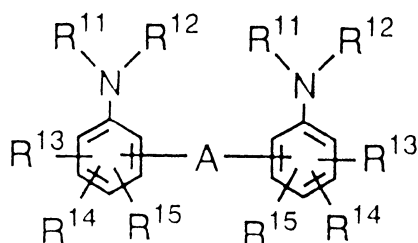
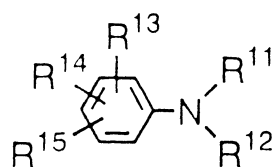
N-(三氟甲基磺氧基)酞醯亞胺、

N-(三氟甲基磺氧基)-5-降冰片烯-2,3-二羧醯亞胺、

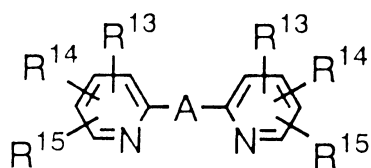
N-(三氟甲基磺氧基)萘醯亞胺、

N-(10-樟腦磺氧基)萘醯亞胺等。

亦已知，通常在化學放大正型抗蝕劑組成物中，由於結合曝光後分離之酸之去活化造成之性能退化可藉由加入鹼性化合物作為消化體而降低，特別是鹼性含氮有機化合物，如胺。加入此鹼性化合物在本發明中亦較佳。作為消化體之鹼性化合物之具體實例包括下式表示者：



五、發明說明 (12)



其中 R^{11} 與 R^{12} 彼此獨立地表示氫、環烷基、芳基或烷基，其可視情況地以羥基取代； R^{13} 、 R^{14} 、與 R^{15} ，其彼此相同或不同，表示氫、環烷基、芳基、烷氧基或烷基，其可視情況地以羥基取代； R^{16} 表示環烷基或烷基，其可視情況地以羥基取代；A 表示伸烷基、羰基或亞胺基。 R^{11} 至 R^{16} 表示之烷基及 R^{13} 至 R^{15} 表示之烷氧基可具有約 1 至 6 個碳原子。環烷基可具有約 5 至 10 個碳原子，及芳基可具有約 6 至 10 個碳原子。 R^{11} 至 R^{15} 表示之芳基可具有約 6 至 10 個碳原子。A 表示之伸烷基可具有約 1 至 6 個碳原子，而且可為直鏈或分支。

本發明之抗蝕劑組成物基於樹脂(X)與酸產生劑(Y)之總量，較佳為含 80 至 99.9 重量%範圍之量之樹脂(X)，及 0.1 至 20 重量%之酸產生劑(Y)。在使用鹼性化合物作為消化體時，基於抗蝕劑組成物之總固體成分重量較佳為含 0.0001 至 0.1 重量%之量。如果需要，組成物亦可含各種添加劑，如敏感劑、溶解抑制劑、樹脂(X)以外之樹脂、界面活性劑、安定劑、及染料，只要不損害本發明之目的。

本發明之抗蝕劑組成物通常變成上述成分溶於溶劑之狀態之抗蝕劑溶液，以塗佈於如矽晶圓之基質上。在此使用之溶劑可為溶解各成分，具有適當之乾燥速率，及在溶劑

五、發明說明 (13)

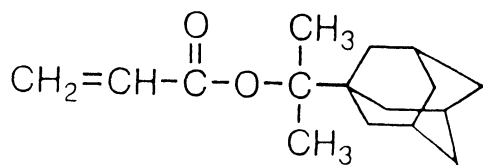
蒸發後提供均勻且光滑塗層者，而且可為通常用於此領域者。其實例包括二醇醚酯，如乙基賽珞蘇乙酸酯、甲基賽珞蘇乙酸酯、及丙二醇單甲醚乙酸酯；酯，如乳酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、與丙酮酸乙酯；酮，如丙酮、甲基異丁基酮、2-庚酮、與環己酮；及環形酯，如 γ -丁內酯。這些溶劑可單獨或組合其二或更多種使用。

塗佈於基質上且乾燥之抗蝕劑膜接受曝光處理以圖案化。然後，在促進保護去阻礙反應之熱處理後，以鹼性顯影劑進行顯影。在此使用之鹼性顯影劑可為各種用於此領域之鹼性水溶液。通常，經常使用四甲銨氫氧化物或(2-羥乙基)三甲銨氫氧化物(所謂之 colline)之溶劑。

本發明藉實例更詳細地敘述，其不應視為限制本發明之範圍。實例中所有之份為重量比，除非另有指示。重量平均分子量為由凝膠滲透層析術使用聚苯乙烯作為參考標準品測定之值。

樹脂合成 1(丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙酯/降冰片烯/順丁烯二酸酐共聚物之合成：樹脂 A1)

在反應容器中裝有 15.5 克之下式表示之丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙酯(另一個名稱：1-甲基-1-(三環[3.3.1.1^{3,7}]癸-1-基)乙基)：

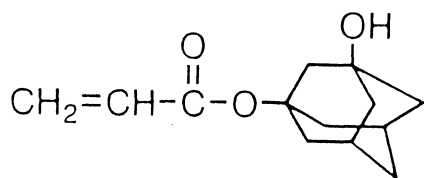


五、發明說明 (14)

11.4 克之降冰片烯、與 11.8 克之順丁烯二酸酐(莫耳比例 2:4:4)。加入 76.5 克之四氫呋喃形成單體溶液，而且在氮氣氛下將生成溶液加熱至 65℃。然後加入 0.46 克之 2,2'-偶氮貳異丁腈且生成溶液在 65℃ 又攪拌約 8 小時，然後冷卻。冷卻後，反應溶液混合大量甲醇以沈澱聚合物產物，然後將其過濾。藉過濾得到之聚合物產物溶於四氫呋喃，而且得到之溶液混合大量甲醇以再沈澱聚合物產物，然後將其過濾。以上由聚合物產物之溶解至再沈澱之步驟再重複一次以將產物純化。以 31.7%之產率得到具有約 4,850 之重量平均分子量及 1.42 之分散度(重量平均分子量/數量平均分子量)之共聚物。如此得到之共聚物稱為樹脂 A1。

樹脂合成 2(丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙酯/丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯/降冰片烯/順丁烯二酸酐共聚物之合成：
樹脂 A2)

在反應容器中裝有 15.0 克之丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙酯、20.2 克之下式表示之丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯(另一個名稱：3-羥基三環[3.3.1.1^{3,7}]癸-1-基)：



7.1 克之降冰片烯、與 7.4 克之順丁烯二酸酐(莫耳比例 2:3:2.5:2.5)。加入甲乙酮形成單體溶液，其量為基於單體總量之兩倍重量，而且在氮氣氛下將生成溶液加熱至 80℃。然後加入 2,2'-偶氮貳異丁腈，其量為基於單體總量

五、發明說明 (15)

之 2 莫耳 %，而且生成溶液在 80℃ 又攪拌約 8 小時，然後冷卻。冷卻後，反應溶液混合大量庚烷以沈澱聚合物產物，然後將其過濾。藉過濾得到之聚合物產物溶於甲乙酮，而且得到之溶液混合大量庚烷以再沈澱聚合物產物，然後將其過濾。以上由聚合物產物之溶解至再沈澱之步驟再重複一次以將產物純化。以 75.4% 之產率得到具有約 12,570 之重量平均分子量及 2.22 之分散度之共聚物。如此得到之共聚物稱為樹脂 A2。

樹脂合成 3(丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙酯/降冰片烯/伊康酸酐共聚物之合成：樹脂 A3)

在反應容器中裝有 10.0 克之丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙酯、2.8 克之降冰片烯、與 3.4 克之伊康酸酐(莫耳比例 4:3:3)。加入甲乙酮形成單體溶液，其量為基於單體總量之兩倍重量，而且在氮氣氛下將生成溶液加熱至 80℃。然後加入 2,2'-偶氮貳異丁腈，其量為基於單體總量之 2 莫耳 %，而且生成溶液在 80℃ 又攪拌約 15 小時，然後冷卻。冷卻後，反應溶液混合大量甲醇以沈澱聚合物產物，然後將其過濾。藉過濾得到之聚合物產物溶於甲乙酮，而且得到之溶液混合大量甲醇以再沈澱聚合物產物，然後將其過濾。以上由聚合物產物之溶解至再沈澱之步驟再重複一次以將產物純化。以 15.3% 之產率得到具有約 5,200 之重量平均分子量及 1.32 之分散度之共聚物。如此得到之共聚物稱為樹脂 A3。

樹脂合成 4(5-降冰片烯-2-羧酸第三丁酯/順丁烯二酸酐共

五、發明說明 (16)

聚物之合成：比較用樹脂 AX)

在反應容器中裝有 15.0 克(77.2 毫莫耳)之 5-降冰片烯-2-羧酸第三丁酯與 7.57 克(77.2 毫莫耳)之順丁烯二酸酐。加入 45 克之 1,4-二噁烷形成單體溶液，而且在氮氣氛下將生成溶液加熱至 80℃。然後加入 0.25 克之 2,2'-偶氮貳異丁腈，而且生成溶液在 80℃ 又攪拌約 48 小時，然後冷卻。冷卻後，反應溶液混合大量庚烷以沈澱聚合物產物，然後將其過濾。藉過濾得到之聚合物產物溶於 1,4-二噁烷，而且得到之溶液混合大量庚烷以再沈澱聚合物產物，然後將其過濾。以上由聚合物產物之溶解至再沈澱之步驟再重複一次以將產物純化。得到具有約 4,750 之重量平均分子量及 1.6 之分散度之共聚物。如此得到之共聚物稱為樹脂 AX。

使用以上樹脂合成實例得到之樹脂以以下之酸產生劑與消化體製備抗蝕劑組成物。

酸產生劑

B1：三氟甲烷磺酸對-甲苯基二苯鎂

B2：全氟辛烷磺酸對-甲苯基二苯鎂

B3：三氟甲烷磺酸環己基甲基(2-氧環己基)鎂

消化體

C1：2,6-二異丙基苯胺

C1：2,6-二甲吡啶

實例 1-5 及比較例

混合及溶解下列之成分。生成溶液經具有 0.2 微米孔徑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (17)

之氟樹脂過濾器過濾，產生抗蝕劑溶液。

樹脂(列於表 1) 10 份

酸產生劑(其量及種類列於表 1)：

消化體(其量及種類列於表 1)：

溶劑：丙二醇單甲醚乙酸酯 57 份

γ -丁內酯 3 份

在矽晶圓上，塗佈 Brewer 有限公司製造之組成物"DUV-30J-14"且在 215℃ 之條件下烘烤 60 秒，使得在晶圓上形成具有 1,600 埃厚度之有機防反射膜。以上得到之抗蝕劑溶液藉旋塗塗佈於該晶圓上，使得乾燥後之膜厚為 0.39 微米。在塗佈抗蝕劑溶液之後，晶圓在直接加熱板上以表 1"PB"欄所示之溫度預先烘烤 60 秒。

具有抗蝕劑膜形成於其上之晶圓經逐步改變曝光量之線與空間圖案，以 ArF 準分子步進器["NSR-ArF"，Nikon 公司製造，NA=0.55， σ =0.6]照射。曝光之晶圓在加熱板上以表 1 "PEB"欄所示之溫度接受後曝光烘烤(PEB)60 秒。然後晶圓以 2.38 重量%之四甲銨氫氧化物溶液接受漿顯影 60 秒。以掃描電子顯微鏡觀察顯影之亮域圖案，而且藉以下之方法評定有效敏感度及解析度：

有效敏感度：其以產生 0.18 微米之 1:1 線與空間圖案之最小曝光量表示。

解析度：其以在有效敏感度之曝光量產生線與空間圖案之最小大小表示。

藉由經包括在鍍層上形成之外框(防光層)及在玻璃基質

五、發明說明 (18)

(透光部份)表面上形成之線形鉻層(防光層)之線網，曝光及顯影而得到亮域圖案。因此，在曝光及顯影後，去除線與空間圖案周圍之部份抗蝕劑層，對應外框之部份抗蝕劑層保留在線與空間圖案外部。

表 1

	樹脂	酸產生劑 (份)	消化體 (份)	PB (℃)	PEB (℃)	有效 敏感度 (mJ/cm2)	解析度 (μm)
實例 1	A1	B1(0.1)	C1 (0.0075)	140	115	20	0.17
實例 2	A1	B2(0.2)	C1 (0.015)	120	105	58	0.15
實例 3	A1	B2(0.2) B3(0.5)	C1(0.015) C2(0.01)	120	105	38	0.17
實例 4	A2	B1(0.1)	C1 (0.0075)	140	130	44	0.17
實例 5	A3	B1(0.1)	C1 (0.0075)	140	110	15	0.17
比較例	AX	B1(0.1)	C1 (0.0075)	130	130	82	0.18

實例 1-5 之抗蝕劑組成物亦產生良好之對基質黏附性及乾蝕刻抗性。

本發明之化學放大正型抗蝕劑組成物之敏感度及解析度及其他之抗蝕劑性能特徵優良。因此，其適合用於半導體細微處理且產生具高性能之抗蝕劑圖案。

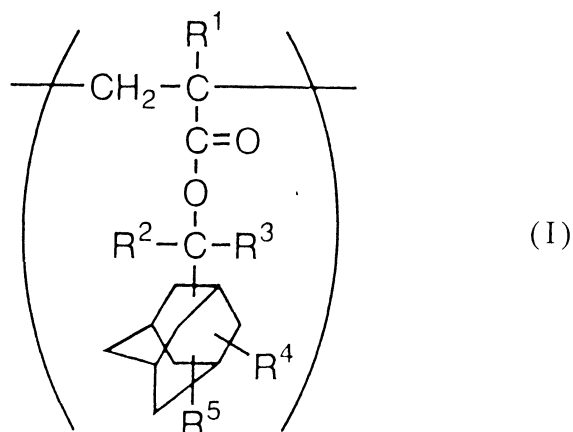
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

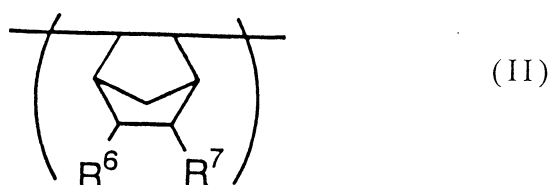
四、中文發明摘要(發明之名稱：

化學放大正型抗蝕劑組成物

一種敏感度與解析度及其他光組性能特徵優良之化學放大正型抗蝕劑組成物，其包含樹脂(X)，其具有下式(I)表示之聚合單位：



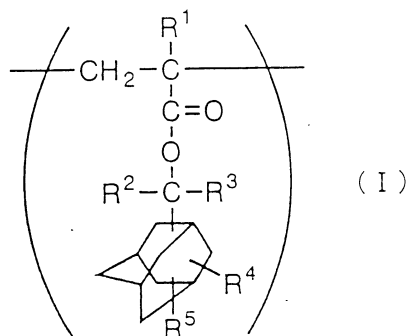
其中 R^1 表示氫或甲基， R^2 與 R^3 表示具有 1 至 4 個碳原子之烷基，及 R^4 與 R^5 表示氫、羟基或烷基，下式(II)表示之聚合單位：



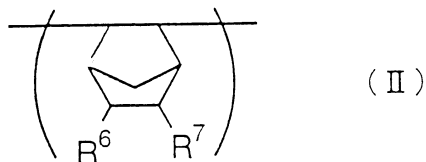
其中 R^6 與 R^7 表示氫、1 至 3 個碳原子之烷基、具有 1 至 3 個碳原子之羟烷基、羧基、氰基、或 $-\text{COOR}^8$ 表示之基，其中 R^8 表示醇殘基，或 R^6 與 R^7 一起形成 $-\text{C}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})-$ 表示之羧酸酐殘基，及衍生自選自順丁烯二酸酐與伊康酸酐之不飽和二羧酸酐之聚合單位；及酸產生劑(Y)。

四、英文發明摘要 (發明之名稱: **CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE RESIST COMPOSITION**)

A chemically amplified positive resist composition excellent in sensitivity and resolution as well as other resist performance characteristics comprising a resin (X) which has a polymeric unit represented by the following formula(I):



wherein R¹ represents hydrogen or methyl, R² and R³ represent alkyl having 1 to 4 carbon atoms, and R⁴ and R⁵ represent hydrogen, hydroxyl or alkyl, polymeric unit represented by the following formula(II):



wherein R⁶ and R⁷ represent hydrogen, alkyl having 1 to 3 carbon atoms, hydroxyalkyl having 1 to 3 carbon atoms, carboxyl, cyano or a group represented by -COOR⁸, wherein R⁸ represents an alcohol residue, or R⁶ and R⁷ 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).

公告本

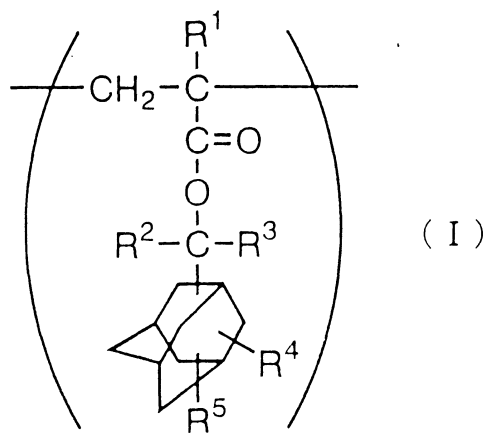
六、申請專利範圍

1. 一種化學放大正型抗蝕劑組成物，其包括

樹脂(X)，其本質上不溶或微溶於鹼，但在接受酸之作用時變成溶於鹼，而且具有

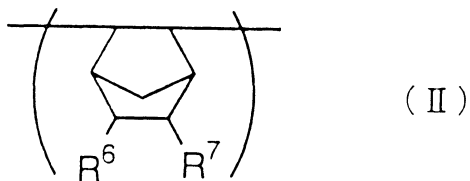
(a) 下式(I)表示之聚合單位，其衍生自(甲基)丙烯酸

1-金剛烷基-1-烷基烷酯：



其中 R¹ 表示氫或甲基，R² 與 R³ 各獨立地表示具有 1 至 4 個碳原子之烷基，及 R⁴ 與 R⁵ 各獨立地表示氫、羟基或烷基，

(b) 下式(II)表示之聚合單位，其衍生自脂環族烯烴：



其中 R⁶ 與 R⁷ 各獨立地表示氫、具有 1 至 3 個碳原子之烷基、具有 1 至 3 個碳原子之羥烷基、羧基、氰基、或 -COOR⁸ 表示之基，其中 R⁸ 表示醇殘基，或 R⁶ 與 R⁷ 一起形成 -C(=O)OC(=O)- 表示之羧酸酐殘基，及

(c) 衍生自選自順丁烯二酸酐與伊康酸酐之不飽和二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

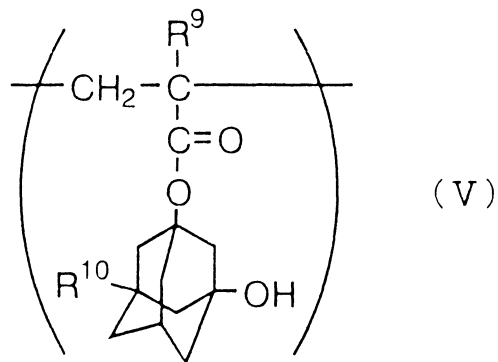
訂線

六、申請專利範圍

羧酸酐之聚合單位；及

酸產生劑(Y)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化學放大正型抗蝕劑組成物，其中(甲基)丙烯酸 1-金剛烷基-1-烷基烷酯為(甲基)丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯。
3. 如申請專利範圍第 1 項之化學放大正型抗蝕劑組成物，其中式(I)中之 R^1 為氫。
4. 如申請專利範圍第 1 項之化學放大正型抗蝕劑組成物，其藉由包括衍生式(I)聚合單位之單體之(甲基)丙烯酸 1-金剛烷基-1-烷基烷酯；衍生式(II)聚合單位之脂環族烯烴；及選自順丁烯二酸酐與伊康酸酐之不飽和二羧酸酐之共聚合得到；其中基於用於共聚合之所有單體總量中，(甲基)丙烯酸 1-(金剛烷基-1-烷基烷酯)之量為 5 至 60 莫耳%，及脂環族烯烴與不飽和二羧酸酐之總量為 10 至 95 莫耳%。
5. 如申請專利範圍第 1 項之化學放大正型抗蝕劑組成物，其中樹脂(X)更含衍生自下式(V)表示之(甲基)丙烯酸 1-金剛烷酯之聚合單位：



其中 R^9 表示氫或甲基，及 R^{10} 表示氫或羥基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第 5 項之化學放大正型抗蝕劑組成物，其中式(V)中之 R^9 為氫。
7. 如申請專利範圍第 1 項之化學放大正型抗蝕劑組成物，其更包括胺化合物作為消化體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線