

公 告 本

申請日期	91 年 11 月 29 日
案 號	91134845
類 別	G03F 7/039

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

554256

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	正型光阻組成物及光阻圖型之形成方法
	英 文	"POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION AND FORMING METHOD FOR RESIST PATTERN"
二、發明 創作人	姓 名	(1) 岩井武 (2) 久保田尚孝 (3) 藤村悟史
	國 籍	(1) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業株式會社內
	住、居所	(2) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業株式會社內 (3) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 東京應化工業股份有限公司 東京應化工業株式會社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地
	代 表 人 姓 名	(1) 內田春彥

申請日期	91 年 11 月 29 日
案 號	91134845
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新型 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作 人	姓 名	(4) 羽田英夫
	國 籍	(4) 日本國神奈川県川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株式会社内
三、申請人	住、居所	
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

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 2001 年 12 月 3 日 2001-369339 ☒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

五、發明說明 (1)

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關正型光阻組成物及光阻圖型之形成方法，更詳細而言，係為適用於使用 200nm 以下波長，特別是使用 ArF 等離子雷射為光源使用之製程的增強化學性正型光阻組成物及使用其之光阻圖型之形成方法。

【先前技術】

近年來，增強化學性光阻材料之樹脂成分，多使用對 KrF 等離子雷射 (248nm) 具有較高透明性之聚羥基苯乙烯或，該羥基受酸解離性溶解抑制基保護者。

但，隨著半導體元件之微細化，已進入全力開發使用 ArF 等離子雷射 (193nm) 之製程階段。

使用 ArF 等離子雷射為光源之製程中，具有聚羥基苯乙烯般苯環之樹脂對 ArF 等離子雷射 (193nm) 並未具有充分之透明性，故使用其並非極為適當。

但，為解決此一缺點，已有許多提案提出不未具有苯環，而以含有金剛烷環之 (甲基) 丙烯酸酯所衍生之單位為主鏈之樹脂而受到極大之注目 (特許第 2881969 號、特開平 5-346668 號、特開平 7-234511 號、特開平 9-73173 號、特開平 9-90637 號、特開平 10-161313 號、特開平 10-319595 號公報與特開平 11-12326 號公報等)。又，(甲基) 丙烯酸酯係表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之意。

前述說明中，具有 (甲基) 丙烯酸酯所衍生之單位為主鏈之意，亦如上先前技術所述，例如特開 2001-131232

五、發明說明 (2)

號公報或特開 2001-142212 號公報之內容敘述般，目前為止之先前技術中，發明概念中對於丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯間並未有特別之區別，於該實施例中雖係使用甲基丙烯酸為主鏈，但實際實用化時亦為包含以甲基丙烯酸為主鏈者。

此理由係為，前述公報所揭示之以往以丙烯酸酯為主鏈之樹脂（以下，僅以丙烯酸酯樹脂稱之）的 T_g 較以甲基丙烯酸酯為主鏈之樹脂（以下，僅以甲基丙烯酸酯樹脂稱之）為低。更詳細言之，該 T_g ，於增強化學性光阻組成物中，於使溶媒揮發形成膜，或受酸產生劑所產生之酸使酸解離性溶解抑制基解離等時為必要者，故若較以往預燒培溫度 $120 \sim 140^\circ\text{C}$ ，PEB（曝光後加熱）溫度 $120 \sim 130^\circ\text{C}$ 更低，或較此一製程，或較前述製程為更低時，例如較此製程更低時，例如低 20°C 以上時，將會造成光阻圖型無法形成之問題。

但，近年來隨著被蝕刻膜之多樣化而使用多種蝕刻氣體之結果，又浮現蝕刻後光阻膜表面粗糙之新問題。

此表面粗糙情形，係與以往之耐乾蝕刻性並不相同，於光阻圖型作為光罩使用時所得之蝕刻膜中，於接觸窗（contact-hole-pattern）中，其接觸窗周邊出現歪曲現象，電路與間隙（line&space，L/S）圖型中則出現電路邊緣粗造之情形。又，電路邊緣不均係指電路側壁上產生不均勻之凹凸之意。

又，除蝕刻後表面發生粗糙情形外，顯像後光阻圖型

五、發明說明 (3)

亦會發生電路邊緣不均之問題。經此顯像後之電路與間隙 (line&space , L/S) 粗糙情形於接觸窗 (contact-hole-pattern) 中，於接觸窗周邊亦會出現歪曲之情形，即，電路與間隙圖型中之電路側壁上則出現不均勻之凹凸現象。

此外，近年來於半導體元件之製造上，多需將所設計之電路更微細化，且須具有於 150nm 以下或於 100nm 左右之解像度，故極需將解像度再予以提升。於尋求此高解像度之光阻圖型中，上記接觸窗周邊之歪曲或電路邊緣不均等問題將較以往更為嚴重。

此外，亦極需解決電路狹窄等問題。電路狹窄，係指使用掃描型電子顯微鏡 (SEM) 觀察光阻圖型時，所發現之光阻圖型產生收縮、變細之現象。電路狹窄之原因，因係所形成之光阻圖型曝露於 SEM 電子線下，而產生交聯反應，進而發生狹窄等現象稱之。「 (Journal of Photopolymer Science Technology) ，第 13 卷，第 4 號，第 497 頁 (2000) 」。

前述電路狹窄等問題，若所設計之電路越狹窄時將對半導體元件之製造上產生更大之影響，因此亦極需要有所改善。

【發明之內容】

本發明，即是以提供一種具有優良感度與解像度，且可使蝕刻時之表面粗糙、電路邊緣不均與電路狹窄等問題降至最低之可賦予微細光阻圖型之增強化學性正型光阻組

五、發明說明 (4)

成物微本發明之目的。

本發明者們，因甲基丙烯酸樹脂之高 Tg 點而於形成光阻圖型之優位之反面，使用甲基丙烯酸酯樹脂之光阻於前述表面上等皆極容易產生表面粗糙現象，推定應為甲基丙烯酸酯造成表面粗糙之原因。

即，本發明係提供一種含有僅由丙烯酸酯所衍生之單位為主鏈，且受酸之作用可增大對鹼溶解性之樹脂成分 (A) 與，經曝光可產生酸之酸產生劑成分 (B) 與，有機溶劑成分 (C) 之正型光阻組成物；其中樹脂成分 (A) 係為含有：含有較 2-烷基-2-金剛烷基更容易解離之多環式溶解抑制基之由丙烯酸酯所衍生之構成單位 (a1)、含有內酯多環式基之由丙烯酸酯所衍生之構成單位 (a2)，及含有羥基之多環式基之由丙烯酸酯所衍生之構成單位 (a3) 所得之共聚合物的正型光阻組成物。

又，本發明復提供一種將上記正型光阻組成物塗佈於基板上，並施以 100 至 120℃、40 至 120 秒之預熱培，經選擇性曝光後，再施以 90 至 110℃、40 至 120 秒之曝光後加熱 (PEB) 再進行鹼顯像之光阻圖型之形成方法。

【實施發明之最佳形態】

本發明之正型光阻組成物，其樹脂成分 (A)，並不以造成光阻表面粗糙原因之由甲基丙烯酸酯所衍生單位作為主鏈，而僅以由丙烯酸酯所衍生之單位為主鏈，且受酸之作用可增大對鹼溶解性之樹脂成分為必要者。因此，本發

五、發明說明 (5)

明之組成物係為正型光阻組成物，其樹脂成分 (A) 具有酸解離性溶解抑制基，其可受酸產生劑所產生之酸而解離，使由鹼不溶性變換為鹼可溶性，即，其需為可增加鹼可溶性樹脂。

此外，本發明之正型光阻組成物中，樹脂成分 (A) 之酸解離性溶解抑制基，需為含有較 2-烷基-2-金剛烷基更容易解離之多環式溶解抑制基之由丙烯酸酯所衍生之構成單位 (a1)、含有內酯多環式基之由丙烯酸酯所衍生之構成單位 (a2)，及含有羥基之多環式基之由丙烯酸酯所衍生之構成單位 (a3) 所得之共聚合物。

經此將全部多環式基導入必須之構成單位中之結果，可使 Tg 上升，而改善丙烯酸酯樹脂之 Tg 過低之缺點，而於較以往製程略低之溫度下，即預燒培在 100 至 120℃，PEB 在 90 至 110℃ 下即可形成光阻圖型。

各構成單位中所含有之多環式基，例如二環鏈烴、三環鏈烴、四環鏈烴等之金剛烷、原菠烷、異菠烷、三環癸烷、四環十二烷等多環鏈烴去除 1 個氫原子之基。亦可適當地使用於 ArF 光阻中多數提案之基。其中又以金剛烷基、原菠烷基為佳，並可配合各構成單位之目的而作適當之選擇。

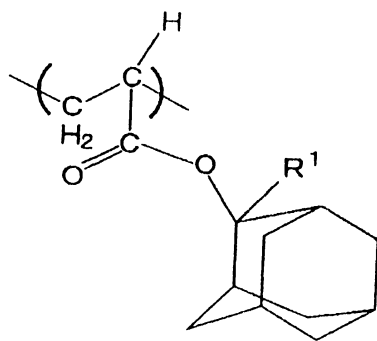
以下將對樹脂成分 (A) 之各構成單位作一說明。

構成單位 (a1)，係作為酸解離性溶解抑制基，以其為含有較 2-甲基-2-金剛烷基更容易解離之多環式溶解抑制基之由丙烯酸酯所衍生之構成單位。經由導入多環式機的

五、發明說明 (6)

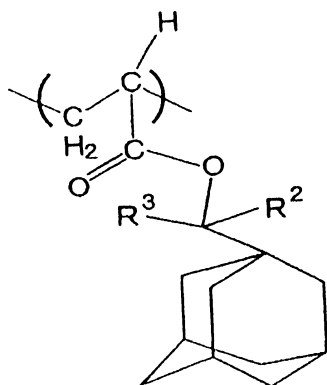
結果，可使樹脂成分 (A) 之 T_g 成功地向上提升，故越希望於低溫下形成光阻圖型時，必須使酸解離性再向上提高。因此，構成單位 (a1) 之酸解離性溶解抑制基中，ArF 用正型光阻之代表性酸解離性基需使用較 2-烷基-2-金剛烷基更容易解離之酸解離性基。

構成單位 (a1)，若具有前述性能之基時，則並不需對其作特別之限定，具體而言，例如由下記式 (I) 與 (II) 中所選出之至少 1 種。



(I)

(式中， R^1 為碳數 2 以上之低級烷基)



(II)

(式中， R^2 與 R^3 各自獨立為低級烷基)

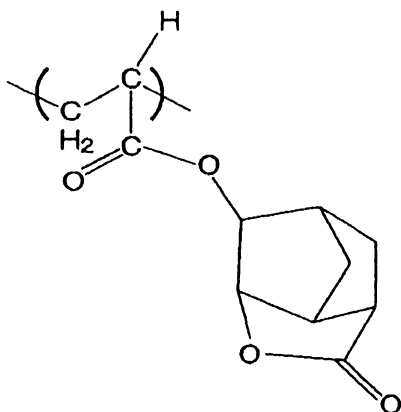
其中，上記低級烷基係指碳數 5 以下之烷基。

式 (I) 所示構成單位中， R^1 為碳數 2 以上之烷基時，將較 R^1 為甲基時具有更高之酸解離性。 R^1 例如乙基、丙基

五、發明說明 (7)

、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、異戊基、新戊基等直鏈狀或支鏈狀烷基，但工業上以使用具有乙基者為佳。

其次，構成單位 (a2)，係為含有內酯多環式基之由丙烯酸酯所衍生之構成單位。含內酯多環式基可提高光阻膜與基板之密著性，並有效地提高與顯像液之親水性。構成單位 (a2) 之含有內酯多環式基，其只要為含內酯之多環式基時，並未有特別之限定，具體而言，例如含內酯之二環烷基，特別是下記化學式所示之構成單位具有提升樹脂成分 (A) 之效果與平衡光阻之蝕刻特性而為較佳。

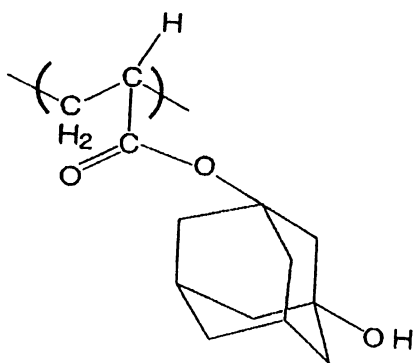


構成單位 (a3) 係為含有羥基之多環式基之由丙烯酸酯所衍生之構成單位。前述構成單位係具有羥基等極性基，故可提高全體樹脂成分 (A) 與顯像液之親和性，使曝光部之鹼溶解性提升。因此，可使整體解像性向上提升。

構成單位 (a3) 之含有羥基之多環式基若為含羥基之多環式基時，並不需要再作限定，具體而言，例如含羥基之金剛烷基，特別是下記化學式所示之構成單位具有提升樹脂成分 (A) 之 T_g 的效果與平衡光阻之蝕刻特性而為較

五、發明說明 (8)

佳。



本發明之正型光阻組成物中之樹脂成分 (A) 中，構成單位 (a1)、構成單位 (a2) 與構成單位 (a3) 之合計量為 100 莫耳 % 時，構成單位 (a1) 為 30 ~ 60 莫耳 %，較佳為 35 ~ 45 莫耳 %，構成單位 (a2) 為 20 ~ 60 莫耳 %，較佳為 25 ~ 35 莫耳 %，構成單位 (a3) 為 10 ~ 50 莫耳 %，較佳為 20 ~ 30 莫耳 % 時，可降低蝕刻時表面粗糙，電路邊緣不均與電路狹窄等問題，並使解像性之平衡向上提升而為較佳。

樹脂成分 (A)，於不損及本發明效果之範圍內亦可含有其他構成單位，但以由構成單位 (a1)、構成單位 (a2) 與構成單位 (a3) 所構成者為佳。

又，樹脂成分 (A) 之質量平均分子量並未有特別之限定，較佳為 5,000 至 30,000，更佳為 8,000 至 20,000。大於此範圍時，對光阻溶媒之溶解性會有劣化情形，過小時則光阻圖型形狀會有劣化。

又，樹脂成分 (A)，可使用相對應之 (甲基) 丙烯酸酯單體，在使用如偶氮異丁腈 (AIBN) 般自由基聚合起始

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（ 9 ）

劑下，以公知之自由基聚合反應等而容易製得。

又，本發明之正型光阻組成物中，受曝光產生酸之酸產生劑成分（B），可由以往增強化學性正型光阻材料中作為酸產生劑之公知化合物中作適當選擇使用。此酸產生劑例如可使用二苯基碘鎗三氟甲烷磺酸酯、（4-甲氧苯基）苯基碘鎗三氟甲烷磺酸酯、雙（p-tert-丁基苯基）碘鎗三氟甲烷磺酸酯、三苯基銻三氟甲烷磺酸酯、（4-甲氧苯基）二苯基銻三氟甲烷磺酸酯、雙（p-tert-丁基苯基）二苯基銻三氟甲烷磺酸酯、二苯基碘鎗九氟丁烷磺酸酯、雙（p-tert-丁基苯基）碘鎗九氟丁烷磺酸酯、三苯基銻九氟丁烷磺酸酯等鎗鹽，其中又以氟化烷基磺酸離子為陰離子之鎗鹽為較佳。

前述酸產生劑（B），可單獨使用，或將2種以上組合使用亦可。前述添加量，以對樹脂成分（A）100質量份為0.5～30質量份，較佳為1～10質量份之範圍進行選擇。添加量低於0.5質量份時，圖型將未能充分形成，又，超過30質量份時，則未能得到均勻之溶液，此亦為保存安定性降低之原因。

又，本發明之正型光阻組成物，係使用將前述樹脂成分（A）與酸產生劑（B）溶解於有機溶劑（C）所得之溶液。此時所使用之有機溶劑，只要是可以溶解前述二成分而形成均勻溶液之溶劑時皆可。亦可選擇1種或2種以上以往作為增強化學性光阻材料溶媒使用之公知溶劑。

前述有機溶劑（C），例如丙酮、甲基乙基酮、環己酮

五、發明說明 (10)

、甲基異戊酮、2-庚酮等酮類或，乙二醇、乙二醇單乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇單乙酸酯、丙二醇、丙二醇單乙酸酯、二丙二醇、或二丙二醇單乙酸酯之單甲基醚、單乙基醚、單丙基醚、單丁基醚或單苯基醚等多元醇類及其衍生物或，二噁烷等環式醚類或，乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酮酸乙酯等酯類。前述有機溶劑可單獨使用，或可使用 2 種以上所得之混合溶劑亦可。混合溶劑，以使用由丙二醇單甲基醚乙酸酯與乳酸酯之混合溶劑為佳。其混合比例，以前者與後者之質量比為 70 : 30 至 95 : 5 之範圍中進行選擇為佳。

又，本發明之正型光阻組成物中，為提高光阻圖型形狀、熱培後放置之經時安定性 (post exposure stability of the latent image formed by the pattern wise exposure of the resist pattern) 等性質時，可再添加另一成分之二級低級脂肪族胺或三級低級脂肪族胺 (D)。此低級脂肪族胺係為碳數 5 以下之烷基或烷基醇之胺，二級或三級胺之例如，三甲基胺、二乙基胺、三乙基胺、二-n-丙基胺、三-n-丙基胺、三戊基胺、二乙醇胺、三乙醇胺等，其中又以三烷醇胺為佳。

其可單獨使用，或將 2 種以上組合使用亦可。

前述胺，對於前述樹脂成分 (A)，一般係添加 0.01 ~ 0.2 質量%。

又，本發明之正型光阻組成物中，必要時可添加為改

五、發明說明 (11)

良混合性之添加劑、例如改良光阻膜性能所附加之樹脂、提高塗佈性所使用之界面活性劑、溶解抑制劑、可塑劑、安定劑、著色劑、光暈防止劑等。

本發明之圖型之形成方法，於本發明之正型光阻組成物中，樹脂成分（A）於使用構成單位（a1）的容易解離之酸解離性溶解抑制基時，可以在較以往製造光阻圖型製程更低溫之情形下形成圖型。即，首先將本發明之光阻組成物以旋轉塗佈器塗佈於矽晶圓般之基板上，再於 100 至 120℃ 下進行 40 至 120 秒、較佳為 60 至 90 秒之預燒培，再將其使用例如 ArF 曝光裝置等介由所需要之光罩圖型以 ArF 等離子雷射光進行選擇性之曝光後，再於 90 至 110℃ 下進行 40 至 120 秒、較佳為 60 至 90 秒之 PEB（曝光後加熱）。隨後，使用鹼顯像液，例如使用 0.1 至 10 質量% 之四甲基銨氫氧化物水溶液進行顯像處理。經由此處理，可使主體圖型忠實地製得光阻圖型。

又，本發明之光阻組成物，特別是曝光光源使用 ArF 等離子雷射時最為有效，較其為短波長之 F₂ 雷射、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X 線、軟 X 線等放射線皆為有效。

【本發明之實施方法】

【實施例】

以下，本發明將以實施例做更詳細之說明。

五、發明說明 (12)

又，各實施例中蝕刻後之表面粗糙與電路狹窄性等之標準，係依以下方法進行測定。

(1) 蝕刻後之表面粗糙：將四氟甲烷 (CF₄)、三氟甲烷 (CHF₃) 與氮氣之混合氣體 (流量比 30 : 30 : 100) 作為蝕刻氣體使用，於壓力 0.3 Torr、溫度 20℃ 下，將光阻組成物塗佈於基板上，經熱培後，不介由光罩下進行曝光，對施以 PEB 後所形成之光阻膜 (以下，稱未圖型化之光阻膜) 以蝕刻裝置 (東京應化工業公司製，商品名「TCE-7612X」) 於 RF (Ratio Frequency)：周波數 400kHz、輸出 600W 下，處理 2 分鐘後，使用可顯示表面粗糙度之 Rms (自乘平均面粗糙度) 進行評估。

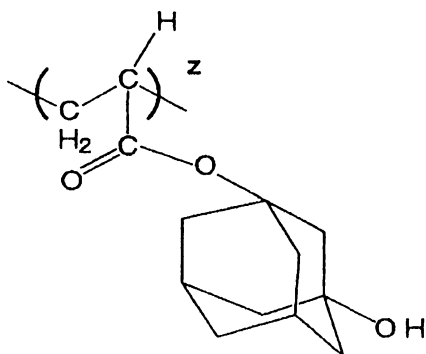
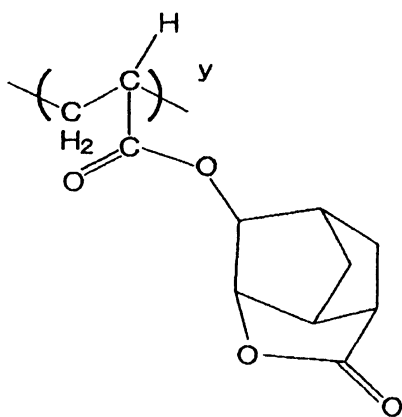
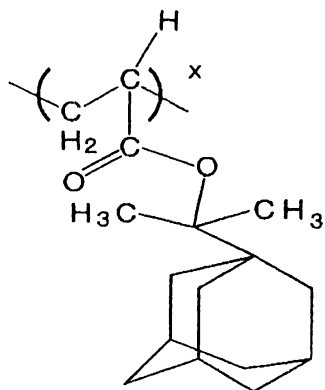
又，以未圖型化之光阻膜進行評估之理由，係因其較圖型化之光阻膜更容易測得表面之粗糙度。

(2) 電路狹窄性：形成獨立之圖型，使用側長 SEM (日立製造所製作，商品名「S-8820」) 測定照射前後光阻圖型之寬度，並進行比對 (受電子線影響之時間：約 30 秒)。

實施例 1

將樹脂成分 (A)：由下記結構式所示構成單位之共聚合物 100 質量份 (構成單位 (a1) 之比例 $x = 40$ 莫耳%，構成單位 (a2) 之比例 $y = 30$ 莫耳%，構成單位 (a3) 之比例 $z = 30$ 莫耳%，質量平均分子量為 14,000)；

五、發明說明 (13)



酸產生劑成分 (B) : 係準備三苯基銻九氟丁烷磺酸酯 3 質量份 ; (D) 成分 : 三乙醇胺 0.1 質量份 , 溶解於有機溶媒 (C) 之丙二醇單甲基醚乙酸酯 450 質量份與乳酸乙酯 300 質量份所得之混合溶媒中 , 而得均勻之正型光阻組成物溶液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

隨後，將此光阻溶液以旋轉塗佈器塗佈於矽晶圓上，於熱壓板上施以 110°C 、90 秒間之預熱培後，製得厚度 400nm 之光阻層。隨後使用 ArF 曝光裝置 (ISI 公司製，商品名「MICRO STEP」； $\text{NA}=0.60$ ， $\sigma=0.75$)，以 ArF 等離子雷射光 (193nm) 進行選擇性照射，隨後再進行 110°C 、90 秒間之 PEB 處理。其次，於 2.38 質量% 之四甲基胺氫氧化物水溶液中進行 60 秒之浸漬顯像，隨後再進行 30 秒間之水洗後予以乾燥。

依前述操作所形成之接觸窗於口徑 130nm 之窗周圍並未發生歪曲而形成平順之圓形狀，且未發現電路邊緣粗造之問題。

又，此時之曝光時間 (感度) 以 mJ/cm^2 (能量) 單位測定結果，得知其為 $21\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

此 130nm 之接觸窗圖型之焦點深度寬為 300nm 。

又，此光阻膜經蝕刻後之表面粗糙度 Rms 為 1.1nm ，電路狹窄性於最初 100nm 寬之光阻圖型在經電子線照射後為 96nm ，幾乎未產生任何變化。

實施例 2

除 x、y、z 分別使用 30 莫耳%、50 莫耳% 與 20 莫耳% 所得之共聚合物外，其他皆依實施例 1 相同方法製得正型光阻組成物溶液。

使用此溶液依實施例 1 相同之蝕刻條件下形成電路與間隙 (line&space, L/S) 圖型。

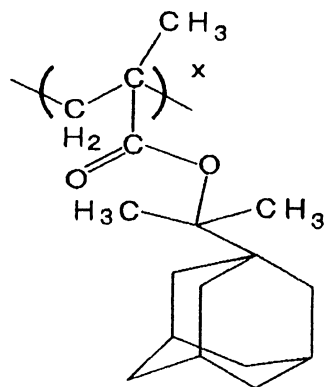
五、發明說明 (15)

其結果得知，130nm 之電路與間隙圖型之截面矩形係解像得良好之形狀。此時之感度為 11 mJ/cm^2 。又此圖型之電路邊緣不均度使用側長 SEM (日立製造所製作，商品名「S-8820」) 測定 32 點樣品光阻圖型之寬度，並由其結果算出標準誤差值 (σ) 之 3 倍值 (3σ)。此 3σ 之值越小，則代表粗糙度越小，即意味可得到均勻寬度之光阻圖型之意。 3σ 之值為 4.2nm。

又，顯示光阻圖型表面粗糙度之 Rms 為 1.6nm，電路狹窄性相對於電子線照射前之 100nm，其照射後為 96nm，幾乎未產生任何變化。

比較例 1

將實施例 1 中樹脂成分 (A) 之構成單位 (a1) 之丙烯酸酯以含有相同購構造之溶解抑制基的甲基丙烯酸酯替代外，其他皆依實施例 1 相同方法，即，除下記結構式之構成單位之比例 $x = 40$ 莫耳% 以外，其他皆依實施例 1 相同方法製作正型光阻組成物溶液；



隨後，使用此溶液，除蝕刻條件中之預熱培設定為 130

五、發明說明 (16)

℃、90 秒，PEB 設定為 120℃、90 秒以外，其他皆依實施例 1 相同方法形成光阻圖型。

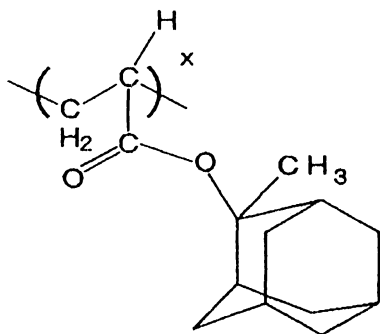
依前述方法形成之接觸窗圖型於口徑 130nm 之窗周圍形成歪曲之圓形狀，發現有電路邊緣粗造之問題。又，此時之感度為 $16\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。此 130nm 之接觸窗圖型之焦點深度寬為 300nm。

另外，再形成 130nm 之電路與間隙圖型，並依實施例 2 相同方法，求得電路邊緣不均度之 3σ 值，得知其值為 8.8nm。

又，電路狹窄性相對於電子線照射前之 100nm，其照射後為 92nm。

比較例 2

將實施例 1 中樹脂成分 (A) 之構成單位 (a1) 以 2-甲基-2-金剛烷基丙烯酸酯替代外，其他皆依實施例 1 相同方法，即，除下記結構式之構成單位之比例 $x = 40$ 莫耳% 以外，其他皆依實施例 1 相同方法製作正型光阻組成物溶液；



隨後，使用此溶液，依實施例 1 相同之蝕刻條件形成

五、發明說明 (17)

接觸窗光阻圖型，並依實施例 2 相同方法形成 130nm 之電路與間隙圖型。

所形成之接觸窗光阻圖型之口徑為 130nm，其感度超過 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，又 130nm 之電路與間隙圖型之截面形狀為尖錐形，其感度為 $60\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

另外，再使用此溶液，除蝕刻條件中之預熱培設定為 130°C 、90 秒，PEB 設定為 120°C 、90 秒以外，其他皆依實施例 1 相同方法形成接觸窗光阻圖型，並依實施例 2 相同方法形成 130nm 之電路與間隙圖型。

其結果，所形成之接觸窗光阻圖型之口徑為 130nm，其側壁形成極度之尖錐形，此 130nm 之接觸窗圖型之焦點深度寬為 300nm。

又，130nm 之電路與間隙圖型之截面形狀為三角形，屬不良之形狀。

又，顯示光阻圖型表面粗糙度之 Rms 為 1.3nm。

比較例 3

將實施例 1 中樹脂成分 (A) 之共聚合物，以使用實施例 1 相同構成單位 (a1) $x=50$ 莫耳%，與使實施例 1 相同構成單位 (a2) 之比例 $y=50$ 莫耳% 且不含構成單位 (a3) 所得之共聚合物替代外，其他皆依實施例 1 相同方法製作正型光阻組成物溶液。隨後，使用此溶液依實施例 1 相同方法形成接觸窗光阻圖型，並依實施例 2 相同方法形成 130nm 之電路與間隙圖型。

五、發明說明 (18)

所形成之接觸窗光阻圖型之口徑為 130nm，此 130nm 之接觸窗圖型之焦點深度寬為 100nm。

又，130nm 之電路與間隙圖型產生倒塌，屬不良之形狀。

又，顯示光阻圖型表面粗糙度之 Rms 為 0.9nm。

由上述結果得知，使用本發明之正型光阻組成物所得之光阻膜，其接觸窗光阻圖型於窗周圍不會產生歪曲而為平滑之圓形狀，且電路邊緣亦未出現粗糙形狀，電路與間隙之截面亦可以良好矩形形狀解像，亦具有極低之粗糙度，且表示表面粗糙度之 Rms 值亦極低。此外，此圖型形成時之感度亦為良好。又，幾乎未有電路狹窄現象。

相對於此，構成單位 (a1) 之丙烯酸酯以含有相同構造之溶解抑制基之甲基丙烯酸酯替代所得之光阻組成物的接觸窗光阻圖型，其窗周圍產生歪曲，發生電路邊緣不均現象。又，電路與間隙圖型之粗糙度亦較大，得知其亦有電路狹窄現象。

又，構成單位 (a1) 使用 2-甲基-2-金剛烷基丙烯酸酯時，其感度並不充分，且電路與間隙圖型之截面形狀形成尖錐狀或三角形截面，Rms 亦較本發明者為大。

使用不含構成單位 (a3) 所得之共聚合物時，電路與間隙圖型發生倒塌等不良情形。

【產業上之利用性】

本發明之組成物，係為增強化學型組成物，對於波長

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

200nm 以下之活性光、特別是 ArF 等離子雷射光具有高度之透明性，且除具有高感度、高解像性外，蝕刻後僅產生少許表面粗糙，且幾乎不會發生電路與間隙圖型時之電路邊緣不均等問題。又，使用掃描型電子顯微鏡觀察時，可得到僅具有極少電路狹窄情形之微細光阻圖型。因此，於作為使用 ArF 等離子雷射光為光源之增強化學性正型光阻材料時，極適合用於製造要求超微細加工之半導體元件上。因此，本發明於產業上為極有用之發明。

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：正型光阻組成物及光阻圖型之形成方法）

本發明係有關一種含有僅由丙烯酸酯所衍生之單位為主鏈，且受酸之作用可增大對鹼溶解性之樹脂成分（A）與，酸產生劑成分（B）與，有機溶劑成分（C）之正型光阻組成物，其中樹脂成分（A）係為含有：於支鏈上含有較2-甲基-2-金剛烷基更容易解離之多環式酸解離性溶解抑制基之構成單位（a1）、於支鏈上含有內酯之多環式基之構成單位（a2）及於支鏈上含有羥基之多環式基之構成單位之共聚合物，其使用其之光阻圖型之形成方法。本發明之組成物，係為一種於使用200nm以下波長為光源時，可顯示出優良之感度及解像度，且蝕刻時僅產生少許表面粗糙、電路邊緣不均之情形，與使用掃描型電子顯微鏡觀察時，可得到僅具有極少電路狹窄情形之微細光阻圖型的增強化學性正型光阻組成物。

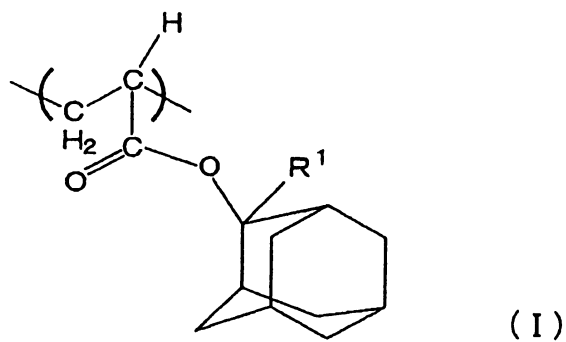
英文發明摘要（發明之名稱：

"POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION AND FORMING METHOD FOR RESIST PATTERN"

A positive type resist composition and a method for forming a resist pattern using the same, the positive type resist composition comprising a resin component (A) which has increased solubility towards an alkali as the result of the action of an acid, and which has on a main chain only units derived from an acrylic ester, an acid generating component (B), and an organic solvent component (C); and resin component (A) is a copolymer comprising a structural unit (a1) comprising, on a side chain, a polycyclic acid dissociation solution control group which separates more easily than a 2-methyl-2-adamantyl group, a structural unit (a2) comprising, on a side chain, a polycyclic group comprising a lactone, and a structural unit (a3) comprising, on a side chain, a polycyclic group having a hydroxyl group. This composition is a chemical amplification type positive type resist composition onto which, when using a light source with a wavelength of 200 nm or less, a microscopic resist pattern can be applied, which shows excellent sensitivity and resolution, with low surface roughness and line edge roughness and at the time of etching, and when observed by a scanning electron microscope has low line slimming.

- (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：

本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

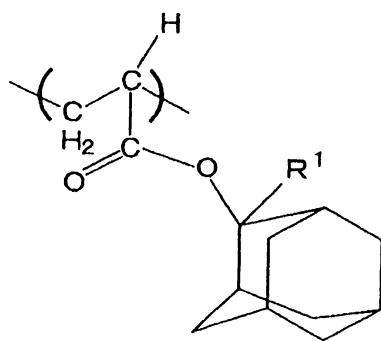


(式中，R¹為碳數2以上之低級烷基)

六、申請專利範圍 1

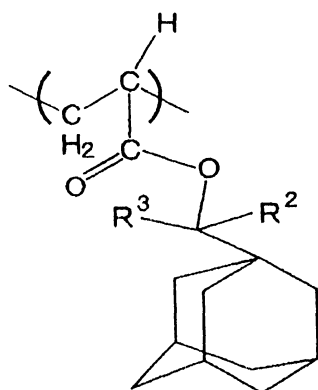
1. 一種正型光阻組成物，其為含有僅由丙烯酸酯所衍生之單位為主鏈，且受酸之作用可增大對鹼溶解性之樹脂成分（A）與，經由曝光而產生酸之酸產生劑成分（B）與，有機溶劑成分（C）之正型光阻組成物，其特徵為，樹脂成分（A）係為含有：酸解離性溶解抑制基之含有較 2-甲基-2-金剛烷基更容易解離之多環式溶解抑制基之由丙烯酸酯所衍生之構成單位（a1），含有內酯的多環式基之由丙烯酸酯所衍生之構成單位（a2），及含有羥基的多環式基之由丙烯酸酯所衍生之構成單位（a3）所得之共聚合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之正型光阻組成物，其中構成單位（a1）係由下記式（I）與（II）中所選出之至少 1 種；



(I)

（式中， R^1 為碳數 2 以上之低級烷基）



(II)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

六、申請專利範圍 2

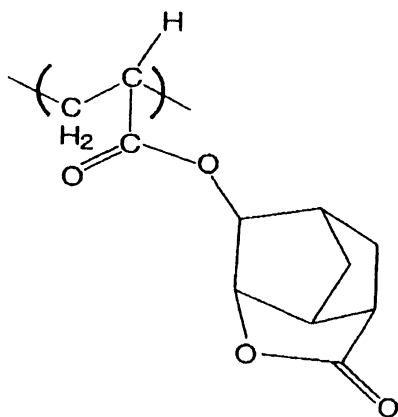
(式中， R^2 與 R^3 各自獨立為低級烷基)。

3. 如申請專利範圍第 2 項之正型光阻組成物，其中構成單位 (a1) 係為下記式 (I) 所示，且 R^1 為乙基。

4. 如申請專利範圍第 2 項之正型光阻組成物，其中構成單位 (a1) 係為下記式 (II) 所示，且 R^2 與 R^3 各自為甲基。

5. 如申請專利範圍第 1 項之正型光阻組成物，其中構成單位 (a2) 係為含有內酯的二環烷基之丙烯酸酯所衍生之單位。

6. 如申請專利範圍第 5 項之正型光阻組成物，其中構成單位 (a2) 係為下記化學式所示者：



7. 如申請專利範圍第 1 項之正型光阻組成物，其中構成單位 (a3) 係為含有羥基的金剛烷基之丙烯酸酯所衍生之單位。

8. 如申請專利範圍第 7 項之正型光阻組成物，其中構成單位 (a3) 係為下記化學式所示者：

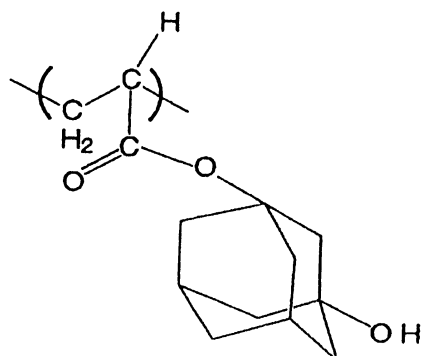
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍 3



9. 如申請專利範圍第 1 項之正型光阻組成物，其中構成單位 (a1)、構成單位 (a2) 與構成單位 (a3) 之合計量為 100 莫耳% 時，構成單位 (a1) 為 30~60 莫耳%，構成單位 (a2) 為 20~60 莫耳%，構成單位 (a3) 為 10~50 莫耳% 之範圍。

10. 如申請專利範圍第 1 項之正型光阻組成物，其中酸產生劑成分 (B) 為氟化烷基磺酸離子經陰離子化之鎔鹽。

11. 如申請專利範圍第 1 項之正型光阻組成物，其中除樹脂成分 (A)、酸產生劑成分 (B) 與有機溶劑成分 (C) 外，可以對樹脂成分 (A) 為 0.01~0.2 質量% 之比例再添加第二級或第三級低級脂肪族胺 (D)。

12. 一種光阻圖型之形成方法，其特徵為，將申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項之正型光阻組成物鋪設於基板上，經施以 100~120℃ 之預燒培，經選擇性曝光後，再施以 90~110℃ 之 PEB (曝光後加熱)，隨後，以鹼顯像方式形成光阻圖型。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線