

公 告 本

申請日期	88. 4. 30
案 號	88107011
類 別	C08F 222/60, 232/4, G03F 7/038

A4
C4

491861

(以上各欄由本局填註)

發 明 型 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	聚合物及使用該聚合物之顯微圖案的形成方法
	英 文	POLYMER AND A FORMING METHOD OF A MICRO PATTERN USING THE SAME
二、發明 創作人	姓 名	(1) 鄭載昌 (5) 李根守 (2) 金明洙 (6) 鄭旼鎬 (3) 金亨基 (7) 卜喆圭 (4) 盧致亨 (8) 白基鎬
	國 籍	韓 國
	住、居所	韓國京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136之1
三、申請人	姓 名 (名稱)	現代電子產業股份有限公司
	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

(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： 1998.4.30. 案號： 98-16222 , ☐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 (|)

發明的背景

本發明係有關一種在製造半導體裝置之微影方法中有效作為光阻劑之聚合物，和有關一種使用該聚合物形成微圖案的方法。更詳而言之，本發明係有關一種可被使用於在4G及16G DRAM半導體晶片製造中使用短波長光源，例如KrF（248奈米），ArF（193奈米），E-束，或離子束形成超微圖案之光阻劑組成物的聚合物。本發明聚合物在使用矽烷化作用之上端表面圖象(TSI)方法中之光阻劑組成物是特別有效的，或可被用於單層光阻劑。

在半導體元件的製造方法中，光阻劑通常用來在半導體元件上形成固定形式之圖案。為了獲得所需要的光阻劑圖案，光阻劑溶液被塗佈在半導體晶圓的表面上，塗佈之光阻劑被曝光於製圖光中，然後將晶圓進行顯影方法。結果，光阻劑圖案在晶圓上形成。

如果光阻劑圖案使用傳統的矽烷化方法製造，光阻劑通常包括重氮萘醌化合物和酚醛樹脂，或光酸產生劑和聚乙炔基酚樹脂。當光阻劑樹脂被曝露於製圖光源（例如ArF，KrF，或I線），然後烘烤時，在樹脂曝光區域形成醇基(R-O-H)。在烘烤之後，光阻劑樹脂以矽烷基化劑例如六甲基二矽氮烷或四甲基二矽氮烷矽烷化。在矽烷化方法中，N-Si鍵首先被形成，但因為N-Si鍵是弱的，所以其然後與光阻劑聚合物中之R-O-H基反應形成R-O-Si鍵。具有鍵結矽原子的光阻劑樹脂然後使用O₂電漿進行乾式顯影以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

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（二）

形成氧化矽薄膜。甚至在光阻劑的顯影之後，氧化矽薄膜的下部被保持和結果，形成所需要的圖案。

上述用於形成光阻劑圖案之矽烷化方法，當其使用較短波長輻射時具有幾個缺點。特別地，當使用 KrF 準分子雷射作為光來源以曝光已知的光阻劑聚合物時，使用矽烷化方法不可能形成少於 $0.10 \text{ } \mu\text{m}$ L/S 的超微圖案。當使用 ArF 光源時，曝光器的菱鏡由於 ArF 光的高能量水平而被損害。因此，光阻劑必須被充份曝光於低能量，例如，少於 $10 \text{ mJ} / \text{公分}^2$ 。如果光阻劑不充份曝光於低能量，不會形成所需要的圖案。

發明的摘要

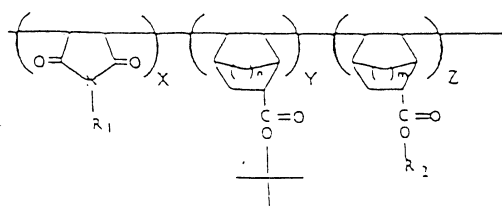
頃發現本發明獨特的光阻劑聚合物解決上述該技藝之問題。本發明聚合物的抗熱性質允許獲得 TSI 方法之後曝光烘烤和矽烷化步驟所需要的高溫。本發明的聚合物特別適合使用於化學放大型光阻劑，其中光阻劑圖案即使使用很少能量力（例如， $10 \text{ mJ} / \text{公分}^2$ ）可被解析，藉此防止損壞曝光器之菱鏡和光阻劑圖案陷落或不足的解析度，其發生於先前技藝使用 ArF（193 奈米）光源形成微圖案期間。此外，本發明的聚合物有利地使用於矽烷化方法中，其中使用化學放大型光阻劑和 O_2 電漿以形成增加光阻劑的蝕刻和抗熱性的氧化矽薄膜以使使用乾式顯影方法可形成可接受的微圖案。

五、發明說明 (3)

在一個具體實施例中，本發明係有關適合於當做單層光阻劑使用的聚合物，和較佳當做 TSI 方法中的光阻劑。

本發明的較佳光阻劑聚合物以下式 1 表示：

[式 1]



其中， R_1 為 $C_0 - C_{10}$ 直鏈 - 或支鏈 - 鏈取代之烷基，或苄基； R_2 為 $C_1 - C_{10}$ 一級，二級或三級醇基； m 和 n 分別表示 1 到 3 之數目；和 X ， Y 和 Z 為共單體的個別聚合比。比例 $X : Y : Z$ 較佳為 (10-80 莫耳%) : (10-80 莫耳%) : (10-80 莫耳%)。

本發明另一具體實施例係有關一種以上述式 1 表示的聚合物的製備方法。

仍在另一具體實施例中，本發明係有關一種包含以上述式 1 表示之聚合物，溶劑和光酸產生劑的光阻劑組成物。

在進一步具體實施例中，本發明係有關一種使用上述光阻劑組成物形成微圖案的方法。

圖式簡略說明

圖 1a 到 1f 為顯示一種使用本發明的聚合物形成光阻劑

五、發明說明 (4)

圖案之方法的概要橫截面圖。

圖 2 到 4 為在本文中製備實例所製得的本發明聚合物 (以式 5, 6, 和 8 表示) 之 NMR 光譜。

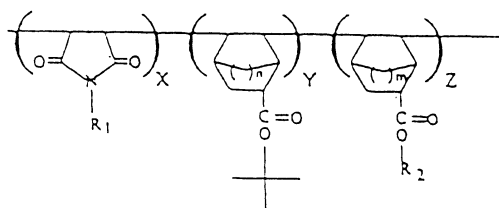
圖 5 到 12 為顯示藉由 $48 \text{ mJ} / \text{公分}^2$ 之曝光能量所形成的圖案之橫截面圖。

圖 13 到 20 為顯示藉由各種指示於本文中之曝光能量所形成的圖案之橫截面圖。

發明的詳細說明

本發明係有關一種以下式 1 表示的聚合物，該聚合物當做單層光阻劑或使用於 TSI 方法中的光阻劑：

[式 1]

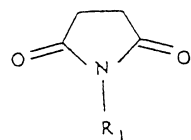


其中， R_1 為 $C_0 - C_1$ 。直鏈 - 或支鏈 - 鍵取代之烷基，或苄基； R_2 為 $C_1 - C_1$ 。一級，二級或三級醇基； m 和 n 分別表示 1 到 3 之數目；和 X ， Y 和 Z 為共單體的個別聚合比。

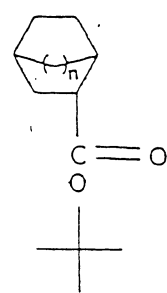
上述以式 1 表示的聚合物可根據本發明製備，藉由在聚合引發劑存在下聚合下列三種單體：

五、發明說明 (5)

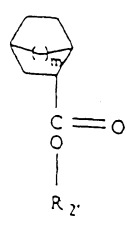
i) 一種烷基順丁烯二醯亞胺 (其以下式 2 表示) :



ii) 一種以下式 3 表示的化合物 :



和 iii) 一種以下式 4 表示的化合物 :



其中， R₁ 為 C₀ - C₁。直鏈 - 或支鏈 - 鏈取代烷基，或芳基； R₂ 為 C₁ - C₁。一級，二級或三級醇基；及 m 和 n

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(6)

分別表示 1 到 3 之數目；

式 2 的較佳烷基順丁烯二醯亞胺化合物為甲基順丁烯二醯亞胺，乙基順丁烯二醯亞胺，丙基順丁烯二醯亞胺，異丙基順丁烯二醯亞胺，正丁基順丁烯二醯亞胺，異丁基順丁烯二醯亞胺，三級-丁基順丁烯二醯亞胺，戊基順丁烯二醯亞胺和相似物，且乙基順丁烯二醯亞胺，丙基順丁烯二醯亞胺，或三級-丁基順丁烯二醯亞胺為最佳者。

式 3 之較佳化合物為 5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯和雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯。

式 4 之較佳化合物為該等 R_2 為甲醇，乙醇，丙醇，丁醇，或戊基醇的化合物。最佳，式 4 化合物為 5-原冰片烯-2-羧酸 2-羥乙基酯，5-原冰片烯-2-羧酸 3-羥丙基酯，雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸 2-羥乙基酯，或雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸 3-羥丙基酯。

根據本發明的一個較佳具體實施例，式 2，式 3 和式 4 的化合物分別反應於 (1-2) : (0.5-1.5) : (0.5-1.5) 莫耳比。

本發明的聚合物可藉由習知聚合方法例如本體聚合或溶液聚合作用製備。過氧化二苯甲醯，2,2-偶氮二異丁腈 (AIBN)，過氧化乙醯基，過氧化月桂基，或過氧化三級-丁基可作為聚合引發劑使用。四氫呋喃 (THF)，環己烷，甲基乙基酮，苯，甲苯，二惡烷，或二甲基甲醯胺可作為聚合溶劑使用。聚合作用典型地在 60℃ 和 75℃ 之溫度於氮

五、發明說明 (7)

或氫大氣中進行 4 到 24 小時。然而，聚合條件不被限制於上述之條件中。

式 1 的聚合物，根據上述聚合方法製備，當做在製造半導體元件中形成微圖案光阻劑使用。根據本發明，光阻劑組成物可藉由在習知方法中混合式 1 的聚合物，溶劑和光酸產生劑而製得。光酸產生劑較佳為硫鹽或鎢鹽，其選自包括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-三級-丁苯基三氟甲烷磺酸鹽，三苯硫六氟磷酸鹽，三苯硫六氟砷酸鹽，三苯硫六氟銻酸鹽，三苯硫三氟甲烷磺酸鹽，和二丁基萘基硫三氟甲烷磺酸鹽。光酸產生劑係使用於約 1 到 20 重量 % 之使用於方法中的光阻劑聚合物的量。光阻劑組成物的敏感性在光酸產生劑的量小於 1 重量 % 是不足的和抗蝕刻性在超過 20 重量 % 的量是不足的。使用於組成物中的溶劑可為習知溶劑例如甲基-3-甲氧基丙酸酯，乳酸乙酯，乙基-3-乙氧基丙酸酯，丙二醇單甲醚乙酸酯。溶劑使用於等於約 100 到 700 重量 % 之方法中所用的聚合物之量。光阻劑組成物較佳形成具有 0.3-3 μ m 厚度的層。

本發明也包括一種在 TSI 方法中使用上述光阻劑組成物之形成微圖案的方法。通常在這個方法，如圖 1a 到 1f 中所說明，光阻劑組成物 (2) 的層，其被塗佈在晶圓 (10) 表

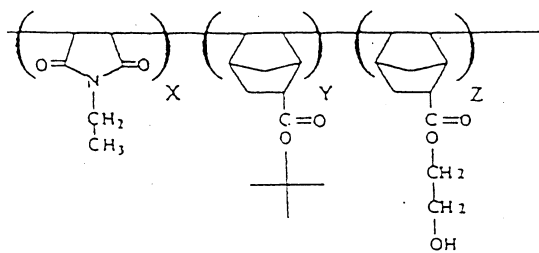
五、發明說明(8)

面上之蝕刻層(3)之上面部份，首先藉由該技藝已知的方法硬化(軟烘烤)。光罩(1)用來在硬化的光阻劑層(2)上形成曝光區域(12)，且光阻劑再一次硬化(後烘烤)。然後，將矽烷基化劑噴霧在元件上以在曝光區域上形成矽烷基化薄膜(14)。矽烷基化薄膜(14)後來藉由使用 O₂ 電漿之乾式顯影方法以形成氧化矽薄膜(16)。蝕刻層(3)然後使用矽氧化物薄膜(16)當作蝕刻光罩以形成蝕刻圖案層(3)。

本發明的一較好的了解可藉由參考下列用以說明而不用以限制本發明的例子之說明獲得。

製備實施例 1

聚(乙基順丁烯二醯亞胺 / 5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 5-原冰片烯-2-羧酸 2-羥乙基酯)聚合物(式 5)的合成



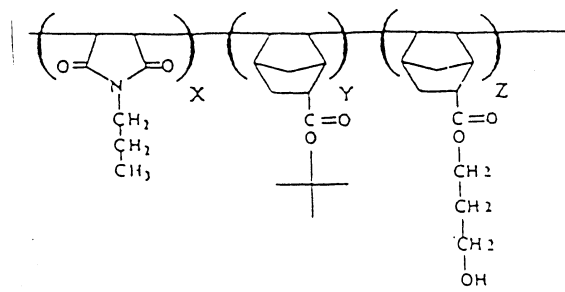
將乙基順丁烯二醯亞胺(1莫耳)，5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯(0.5莫耳)和5-原冰片烯-2-羧酸 2-羥乙基酯(0.5莫耳)溶解在50克到300克之四氫呋喃(THF)中，將2克到15克 2,2'-偶氮二異丁腈(AIBN)加至其中，且所產

五、發明說明(9)

生的溶液在 60℃ 和 70℃ 之間的溫度於氮大氣中反應 10 小時。藉由反應達成高分子量之後，將所得產物沈澱於乙醚或己烷溶劑中。將所聚集的沈澱物乾燥，且獲得約 85% 產率之所要的聚(乙基順丁烯二醯亞胺 / 5-原冰片烯-2-羧酸三級-基酯 / 5-原冰片烯-2-羧酸 2-羥乙基酯)聚合物。聚合物的 NMR 光譜說明於圖 2。

製備實施例 2

聚(丙基順丁烯二醯亞胺 / 5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 5-原冰片烯-2-羧酸 3-羥丙基酯)聚合物(式 6)的合成



將丙基順丁烯二醯亞胺(1 莫耳)，5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯(0.5 莫耳)和 5-原冰片烯-2-羧酸 3-羥丙基酯(0.5 莫耳)溶解在 50 克到 300 克之四氫呋喃(THF)中，將 2 克到 15 克 2,2'-偶氮二異丁腈(AIBN)加至其中，且所產生的溶液在 60℃ 和 70℃ 之間的溫度於氮大氣中反應 10 小時。藉由反應達成高分子量之後，將所得產物沈澱於乙醚或

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

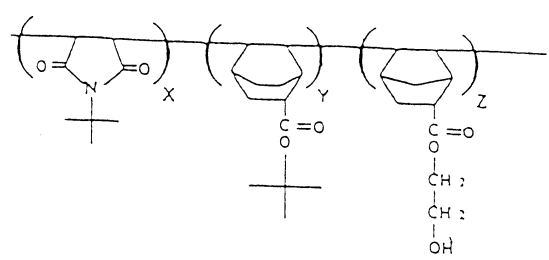
線

五、發明說明 (〇)

己烷溶劑中。將所聚集的沈澱物乾燥，且獲得約 82% 產率之所要的聚(丙基順丁烯二醯亞胺 / 5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 5-原冰片烯-2-羧酸 3-羥丙基酯)聚合物。聚合物的 NMR 光譜說明於圖 3。

準備實施例 3

聚(三級-丁基順丁烯二醯亞胺 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 5-原冰片烯-2-羧酸 2-羥乙基酯)聚合物(式 7)的合成



將三級丁基順丁烯二醯亞胺(1 莫耳)，雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯(0.5 莫耳)和 5-原冰片烯-2-羧酸 2-羥乙基酯(0.5 莫耳)溶解在 50 克到 300 克之四氫呋喃(THF)中，將 2 克到 15 克 2,2'-偶氮二異丁腈(AIBN)加至其中，且所產生的溶液在 60℃ 和 70℃ 之間的溫度於氮大氣中反應 10 小時。藉由反應達成高分子量之後，將所得產物沈澱於乙醚或己烷溶劑中。將所聚集的沈澱物乾燥，且獲得約 75% 產率之所要的聚(三級-丁基順丁烯二醯亞胺 / 雙環

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

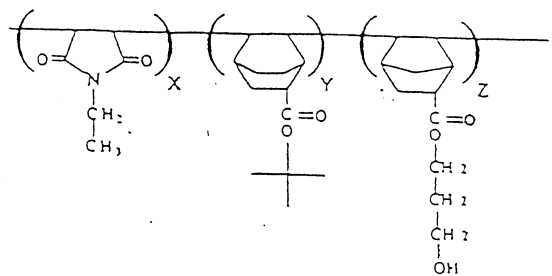
裝
訂
線

五、發明說明 (())

[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 5-原冰片烯-2-羧酸2-羟乙基酯)聚合物。

準備實施例 4

聚(乙基順丁烯二醯亞胺 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 5-原冰片烯-2-羧酸3-羟丙基酯)聚合物(式 8)的合成



將乙基順丁烯二醯亞胺(1莫耳)，雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯(0.5莫耳)和5-原冰片烯-2-羧酸3-羟丙基酯(0.5莫耳)溶解在50克到300克之四氫呋喃(THF)中，將2克到15克2,2'-偶氮二異丁腈(AIBN)加至其中，且所產生的溶液在60℃和70℃之間的溫度於氮大氣中反應10小時。藉由反應達成高分子量之後，將所得產物沈澱於乙醚或己烷溶劑中。將所聚集的沈澱物乾燥，且獲得約83%產率之所要的聚(乙基順丁烯二醯亞胺 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 5-原冰片烯-2-羧酸3-羟丙基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

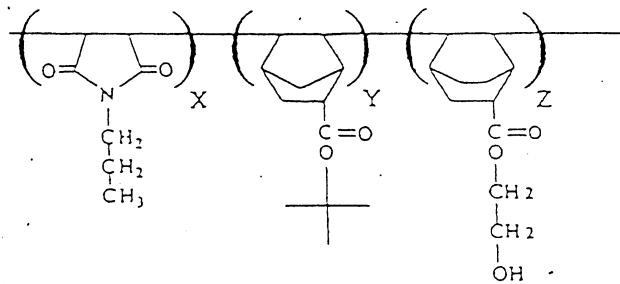
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (12)

酯)聚合物。聚合物的 NMR光譜說明於圖 4。

準備實施例 5

聚(丙基順丁烯二醯亞胺 / 5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸 2-羥乙基酯)聚合物(式 9)的合成



將丙基順丁烯二醯亞胺(1 莫耳)，5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯(0.5莫耳)和雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸 2-羥乙基酯(0.5莫耳)溶解在 50 克到 300 克之四氫呋喃(THF)中，將 2 克到 15 克 2,2'-偶氮二異丁腈(AIBN)加至其中，且所產生的溶液在 60℃ 和 70℃ 之間的溫度於氮大氣中反應 10 小時。藉由反應達成高分子量之後，將所得產物沈澱於乙醚或己烷溶劑中。將所聚集的沈澱物乾燥，且獲得約 79 % 產率之所要的聚(丙基順丁烯二醯亞胺 / 5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸 2-羥乙基酯)聚合物。

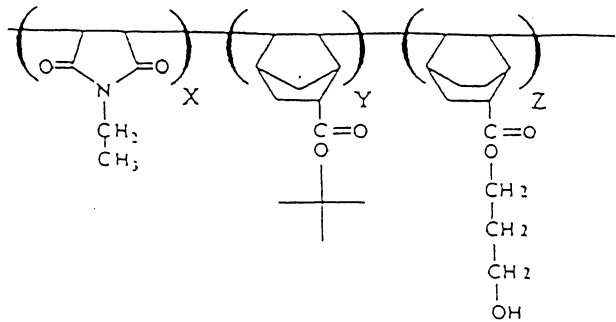
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (13)

準備實施例 6

聚(乙基順丁烯二醯亞胺 / 5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸3-羥丙基酯)聚合物(式10)的合成



將乙基順丁烯二醯亞胺(1莫耳)，5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯(0.5莫耳)和雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸3-羥丙基酯(0.5莫耳)溶解在50克到300克之四氫呋喃(THF)中，將2克到15克2,2'-偶氮二異丁腈(AIBN)加至其中，且所產生的溶液在60℃和70℃之間的溫度於氮大氣中反應10小時。藉由反應達成高分子量之後，將所得產物沈澱於乙醚或己烷溶劑中。將所聚集的沈澱物乾燥，且獲得約78%產率之所要的聚(乙基順丁烯二醯亞胺 / 5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸3-羥丙基酯)聚合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

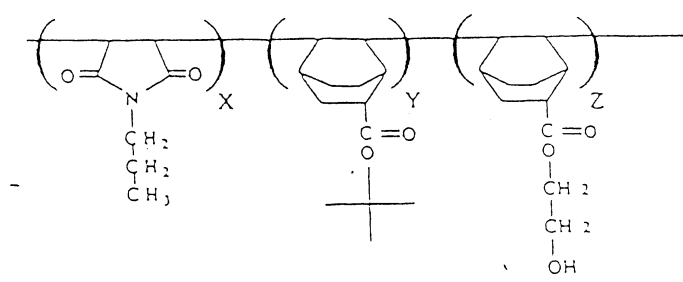
訂

線

五、發明說明(14)

準備實施例 7

聚(丙基順丁烯二醯亞胺／雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯／雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸2-羥乙基酯)聚合物(式11)的合成



將丙基順丁烯二醯亞胺(1莫耳)，雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯(0.5莫耳)和雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸3-羥丙基酯(0.5莫耳)溶解在50克到300克之四氫呋喃(THF)中，將2克到15克2,2'-偶氮二異丁腈(AIBN)加至其中，且所產生的溶液在60℃和70℃之間的溫度於氮大氣中反應10小時。藉由反應達成高分子量之後，將所得產物沈澱於乙醚或己烷溶劑中。將所聚集的沈澱物乾燥，且獲得約78%產率之所要的聚(丙基順丁烯二醯亞胺／雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯／雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸2-羥乙基酯)聚合物。

準備實施例 8

聚(乙基順丁烯二醯亞胺／雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三

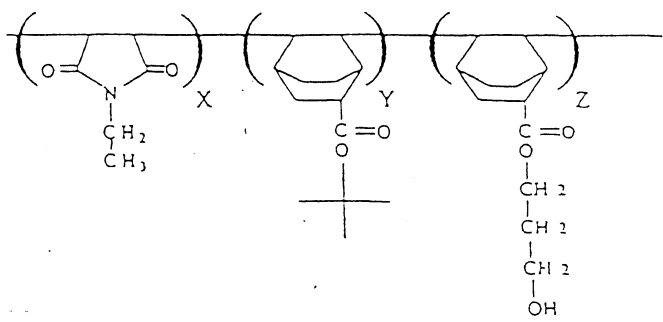
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (15)

級-丁基酯 / 雙環 [2,2,2] 辛-5-烯-2-羧酸 3-羥丙基酯) 聚合物 (式 12) 的合成



將乙基順丁烯二醯亞胺 (1 莫耳)，雙環 [2,2,2] 辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯 (0.5 莫耳) 和雙環 [2,2,2] 辛-5-烯-2-羧酸 3-羥丙基酯 (0.5 莫耳) 溶解在 50 克到 300 克之四氫呋喃 (THF) 中，將 2 克到 15 克 2,2'-偶氮二異丁腈 (AIBN) 加至其中，且所產生的溶液在 60℃ 和 70℃ 之間的溫度於氮大氣中反應 10 小時。藉由反應達成高分子量之後，將所得產物沈澱於乙醚或己烷溶劑中。將所聚集的沈澱物乾燥，且獲得約 75% 產率之所要的聚 (乙基順丁烯二醯亞胺 / 雙環 [2,2,2] 辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 雙環 [2,2,2] 辛-5-烯-2-羧酸 3-羥丙基酯) 聚合物。

實施例 1

光阻劑組成物的製備和圖案的形成

10 克之聚 (乙基順丁烯二醯亞胺 / 5-原冰片烯-2-羧酸

五、發明說明 (/ 6)

三級-丁基酯 / 5-原冰片烯-2-羧酸 2-羥乙基酯)聚合物，依照準備實施例 1 製備，溶解在 10 克當做溶劑的 3-甲氧基丙酸甲基酯中，和將 0.1 克至 2 克的三苯銻三氟甲烷磺酸鹽或二丁基銻三氟甲烷磺酸鹽加至其中。然後所得溶液經過 0.10 μm 過濾器過濾以製備光阻劑組成物，其被塗佈在晶圓的表面上。然後依照在圖 1 說明之方法形成所要的光阻劑圖案。

實施例 2

光阻劑組成物的製備和圖案的形成

依照上述實施例 1 的方法，使用 10 克依照製備實施例 2 製得之聚(丙基順丁烯二醯亞胺 / 5-原冰片烯-2-羧酸三級丁基酯 / 5-原冰片烯-2-羧酸 3-羥丙基酯)聚合物形成光阻劑圖案。

實施例 3

光阻劑組成物的製備和圖案的形成

依照上述實施例 1 的方法，使用 10 克依照製備實施例 3 製得之聚(三級-丁基順丁烯二醯亞胺 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 5-原冰片烯-2-羧酸 2-羥乙基酯)聚合物形成光阻劑圖案。

實施例 4

五、發明說明 (17)

光阻劑組成物的製備和圖案的形成

依照上述實施例 1 的方法，使用 10 克依照製備實施例 4 製得之聚(乙基順丁烯二醯亞胺／雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯／5-原冰片烯-2-羧酸 3-羥丙基酯)聚合物形成光阻劑圖案。

實施例 5

光阻劑組成物的製備和圖案的形成

依照上述實施例 1 的方法，使用依照製備實施例 5 製得之聚(丙基順丁烯二醯亞胺／5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯／雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸 2-羥乙基酯)聚合物(10 克)形成光阻劑圖案。

實施例 6

光阻劑組成物的製備和圖案的形成

依照上述實施例 1 的方法，使用 10 克依照製備實施例 6 製得之聚(乙基順丁烯二醯亞胺／5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯／雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸 3-羥丙基酯)聚合物形成光阻劑圖案。

實施例 7

光阻劑組成物的製備和圖案的形成

依照上述實施例 1 的方法，使用 10 克依照製備實施例

五、發明說明(18)

7 製得之聚(丙基順丁烯二醯亞胺 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸2-羥乙基酯)聚合物形成光阻劑圖案。

實施例 8

光阻劑組成物的製備和圖案的形成

依照上述實施例 1 的方法，使用 10 克依照製備實施例 8 製得之聚(乙基順丁烯二醯亞胺 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸3-羥丙基酯)聚合物形成光阻劑圖案。

使用實施例 1 的光阻劑藉由曝光於 $48\text{mJ}/\text{公分}^2$ 能量形成圖 5 至圖 12 所示之圖案和藉由曝光於各種程度的能量形成圖 13 至圖 20 所示之圖案。

如上所描述，根據本發明提供一種 ArF 光阻劑，其具有抗熱性足以耐久後烘烤和矽烷化方法，其在 TSI 方法中進行於高溫。亦即，使用本發明的化學放大型光阻劑之圖案經由使用 $10\text{mJ}/\text{公分}^2$ 的小能量力程度被解析，藉此防止當使 ArF 光源時發生曝光器之菱鏡的損害。當 O_2 電漿使用於使用本發明聚合物之矽烷化方法中時，氧化矽薄膜被形成，藉此增加光阻劑的抗蝕刻性和抗熱性。因此，微圖案可經由乾式顯影方法形成及高積體之半導體元件經由使用本發明的聚合物之光阻劑的使用是可能的。

揭示於本文中之本發明的其他特徵，例如其他的優點

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(19)

和具體實施例，在讀了前文揭示之後，該等諳熟該技藝者將是顯而易知的。在此觀點，本發明之特殊具體實施例已相當詳細地揭示，該等具體實例之變化和修正在沒有離開本發明的精神和範圍下被描述和申請。

圖式元件符號說明

- 1 光罩
- 2 光阻劑組成物
- 3 蝕刻層
- 1 0 晶圓
- 1 2 曝光區域
- 1 4 矽烷基化薄膜
- 1 6 氧化矽薄膜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

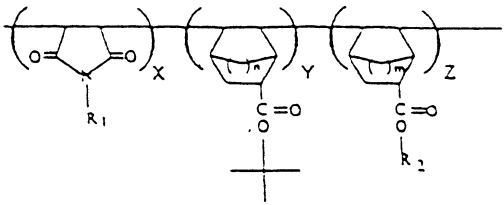
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

聚合物及使用該聚合物之顯微圖案的形成方法

本發明係有關一種以下式 1 表示的聚合物和使用該聚合物形成微圖案的方法：

[式 1]

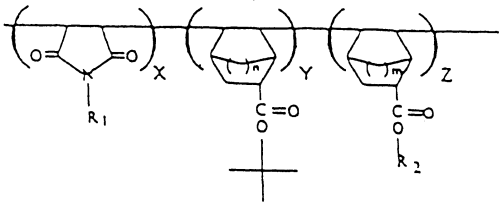


其中，R₁ 為 C₀ - C₁₀ 直鏈 - 或支鏈 - 鏈取代之烷基，

英文發明摘要 (發明之名稱： POLYMER AND A FORMING METHOD)
OF A MICRO PATTERN USING THE SAME

The present invention relates to a polymer represented by following Formula 1 and a method of forming a micro pattern using the same:

[Formula 1]



wherein R₁ is a C₀ - C₁₀ straight- or branched- chain substituted

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

或苄基； R_2 為 $C_1 - C_{10}$ 一級，二級或三級醇基； m 和 n 分別表示 1 到 3 之數目；和 X ， Y 和 Z 為共單體的個別聚合比。

根據本發明之光阻劑聚合物適合於形成超微圖案例如使用光源例如 Ar，E-束，EUV，或離子-束之 4G 或 16G DRAM 半導體設計。

(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:)

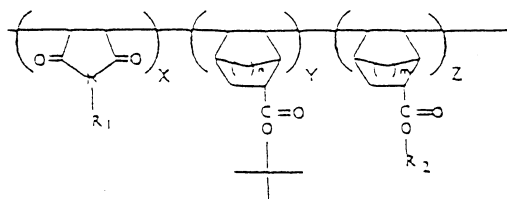
alkyl group, or a benzyl group; R_2 is $C_1 - C_{10}$ primary, secondary or tertiary alcohol group; m and n independently represent a number from 1 to 3; and X , Y and Z are the respective polymerization ratios of the co-monomers.

The photoresist polymer according to the present invention is suitable for forming an ultra-micro pattern such as used in 4G or 16G DRAM semiconductor devices using a light source such as ArF, an E-beam, EUV, or an ion-beam.

六、申請專利範圍

1. 一種以下式 1 表示的光阻劑聚合物：

[式 1]



其中， R_1 為 $C_0 - C_{10}$ 直鏈 - 或支鏈 - 鏈取代之烷基，或苄基； R_2 為 $C_1 - C_{10}$ 一級，二級或三級醇基； m 和 n 分別表示 1 到 3 之數目； X ， Y 和 Z 為共單體的個別聚合比，且該比例 $X : Y : Z$ 為 (10-80 莫耳%)：(10-80 莫耳%)：(10-80 莫耳%)。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的光阻劑聚合物，其中光阻劑聚合物選自包括：

聚(乙基順丁烯二醯亞胺 / 5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 5-原冰片烯-2-羧酸 2-羥基乙基酯)；

聚(丙基順丁烯二醯亞胺 / 5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 5-原冰片烯-2-羧酸 3-羥基丙基酯)；

聚(三級-丁基順丁烯二醯亞胺 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 5-原冰片烯-2-羧酸 2-羥基乙基酯)；

聚(乙基順丁烯二醯亞胺 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

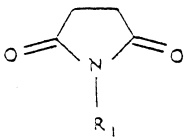
六、申請專利範圍

三級-丁基酯 / 5-原冰片烯-2-羧酸 3-羥基丙基酯) ;
聚(丙基順丁烯二醯亞胺 / 5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸 2-羥基乙基酯) ;
聚(乙基順丁烯二醯亞胺 / 5-原冰片烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸 3-羥基丙基酯) ;
聚(丙基順丁烯二醯亞胺 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 雙環[2,2,2]-5-烯-2-羧酸 2-羥基乙基酯) ;
和
聚(乙基順丁烯二醯亞胺 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸三級-丁基酯 / 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸 3-羥基丙基酯) 。

3. 一種製備式 1 光阻劑聚合物的方法，其包括步驟：

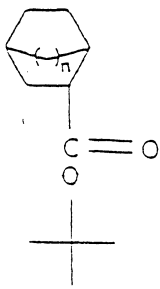
a) 溶解一種式 2 之化合物：

[式 2]



一種式 3 的化合物：

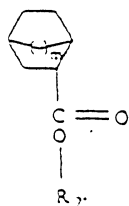
[式 3]



六、申請專利範圍

和一種式 4 的化合物：

[式 4]



於有機聚合溶劑中；

其中， R_1 為 $C_0 - C_{10}$ 直鏈-或支鏈-鏈取代之烷基，或苄基； R_2 為 $C_1 - C_{10}$ 為一級，二級或三級醇基； m 和 n 分別表示 1 到 3 之數目；且式 2、式 3 及式 4 的化合物係分別以 (1-2) : (0.5-1.5) : (0.5-1.5) 莫耳比反應；

b) 藉由將聚合引發劑加至所得溶液中聚合該等化合物，且藉此得到以式 1 表示的化合物之沈澱物，及

c) 回收及乾燥沈澱物。

4. 根據申請專利範圍第 3 項之製備光阻劑聚合物的方法，其中聚合引發劑為過氧化二苯甲醯，2,2-偶氮二異丁腈，過氧化乙醯基，過氧化月桂基，或三級-乙酸丁酯。
5. 根據申請專利範圍第 3 項之製備光阻劑聚合物的方法，其中聚合有機溶劑為四氫呋喃，環己烷，甲基乙基酮，苯，甲苯，二惡烷，二甲基甲醯胺或其混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

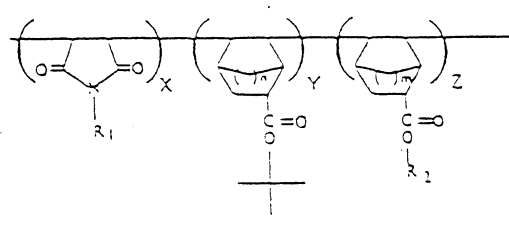
線

六、申請專利範圍

6. 根據申請專利範圍第 3 項之製備光阻劑聚合物的方法，
其中在步驟 (b) 獲得之溶液在 60℃ 至 70℃ 之間的溫度及
氮或氬大氣中維持 4 到 24 小時。

7. 一種光阻劑組成物，包括：

(i) 一種式 1 的光阻劑聚合物：



其中， R_1 為 $C_0 - C_{10}$ 直鏈 - 或支鏈 - 鏈取代之烷基，或苄基； R_2 為 $C_1 - C_{10}$ 一級，二級或三級醇基； m 和 n 分別表示 1 到 3 之數目；和 X ， Y 和 Z 為共單體的個別聚合比。

(ii) 1 到 20 重量 % 的量之一種光酸產生劑，以所使用之光阻劑聚合物為基準；和，

(iii) 100 到 700 重量 % 的量之一種有機溶劑，以所使用之光阻劑聚合物為基準。

8. 根據申請專利範圍第 7 項的光阻劑組成物，其中光酸產生劑為一種硫鹽或鎔鹽。

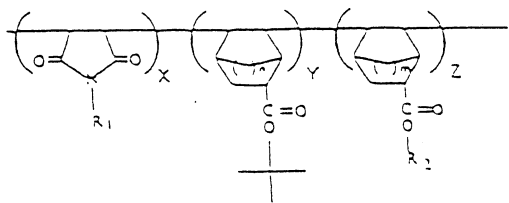
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(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

9. 根據申請專利範圍第 8 項的光阻劑組成物，其中光酸產生劑選自包括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-三級-丁苯基三氟甲烷磺酸鹽，三苯銻六氟磷酸鹽，三苯銻六氟砷酸鹽，三苯銻六氟銻酸鹽，三苯銻三氟甲烷磺酸鹽，和二丁基萘基銻三氟甲烷磺酸鹽。
10. 根據申請專利範圍第 7 項的光阻劑組成物，其中有機溶劑為丙酸乙基-3-乙氧基酯，乳酸乙酯，丙酸甲基-3-甲氧基酯，丙二醇單甲醚乙酸酯或其混合物。
11. 一種形成光阻劑圖案的方法，包括步驟：
- a) 製備一種光阻劑組成物，其包括：
- (i) 一種式 1 的光阻劑聚合物：



其中，R₁ 為 C₀ - C₁。直鏈 - 或支鏈 - 鏈取代之烷基，或苄基；R₂ 為 C₁ - C₁。一級，二級或三級醇基；m 和 n 分別表示 1 到 3 之數目；和 X，Y 和 Z 為共單體的

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

個別聚合比，

(ii) 一種光酸產生劑；和

(iii) 一種有機溶劑，

b) 將光阻劑組成物塗佈於其表面塗佈有蝕刻層之底材上；

c) 使用曝光器將光阻劑層曝光於光源；

d) 將矽烷化劑噴霧在曝光的光阻劑層上；

e) 乾式蝕刻之矽烷化光阻劑層。

12. 根據申請專利範圍第11項之形成光阻劑圖案的方法，其在步驟(c)之前及／或之後進一步包含烘烤步驟，其中烘烤於90℃到180℃進行30到300秒。

13. 根據申請專利範圍第11項之形成光阻劑圖案的方法，其中步驟(c)係藉由使用ArF，EUV，E-束，離子-束或X光光源進行。

14. 根據申請專利範圍第12項之形成光阻劑圖案的方法，其中步驟(c)使用1-50mJ/公分²的照射能量進行。

15. 根據申請專利範圍第11項之形成光阻劑圖案的方法，其中矽烷化劑選自包括六甲基二矽氮烷，四甲基二矽氮烷，二甲基胺基甲基矽烷，二甲基胺基甲基矽烷，二甲基矽烷基二甲基胺，三甲基矽烷基二甲基胺，三甲基矽烷基二乙基胺和二甲基胺基五甲基矽烷。

16. 根據申請專利範圍第11項之形成光阻劑圖案的方法，其中步驟(d)於90℃到180℃進行30到300秒。

17. 根據申請專利範圍第7項之光阻劑組成物，其係用於製

六、申請專利範圍

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

88107011

公 告 本

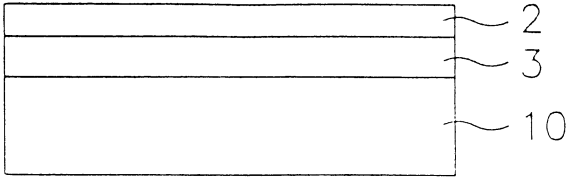


圖 1a

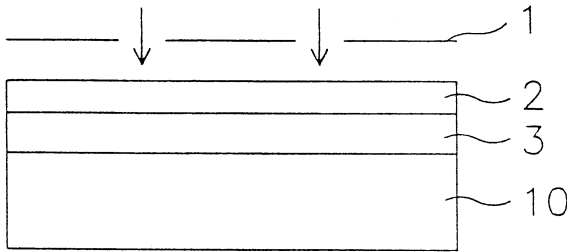


圖 1b

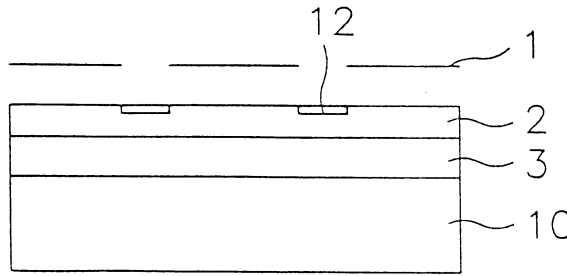


圖 1c

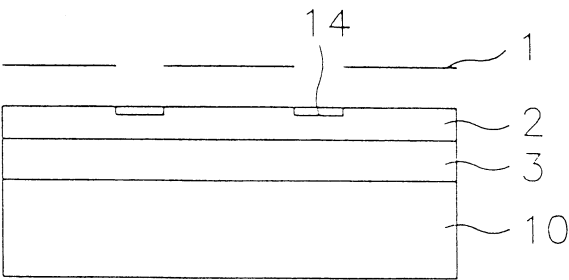


圖 1d

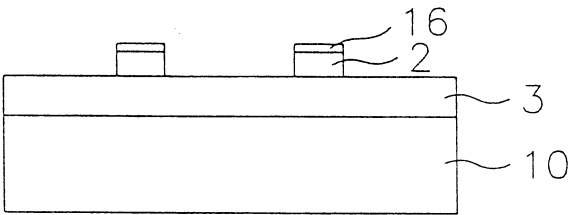


圖 1e

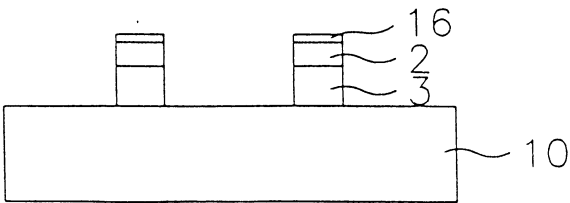


圖 1f

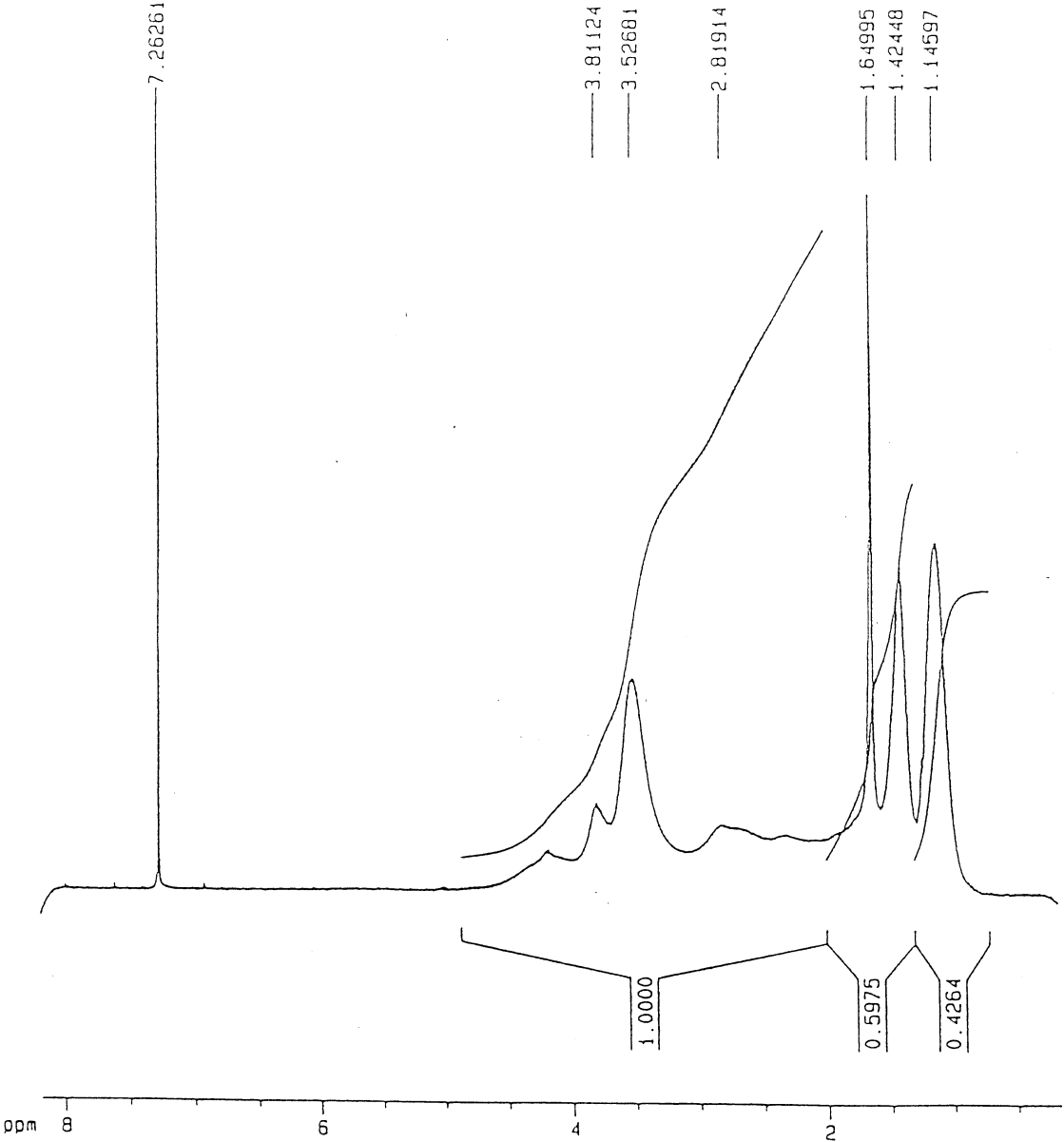


圖 2

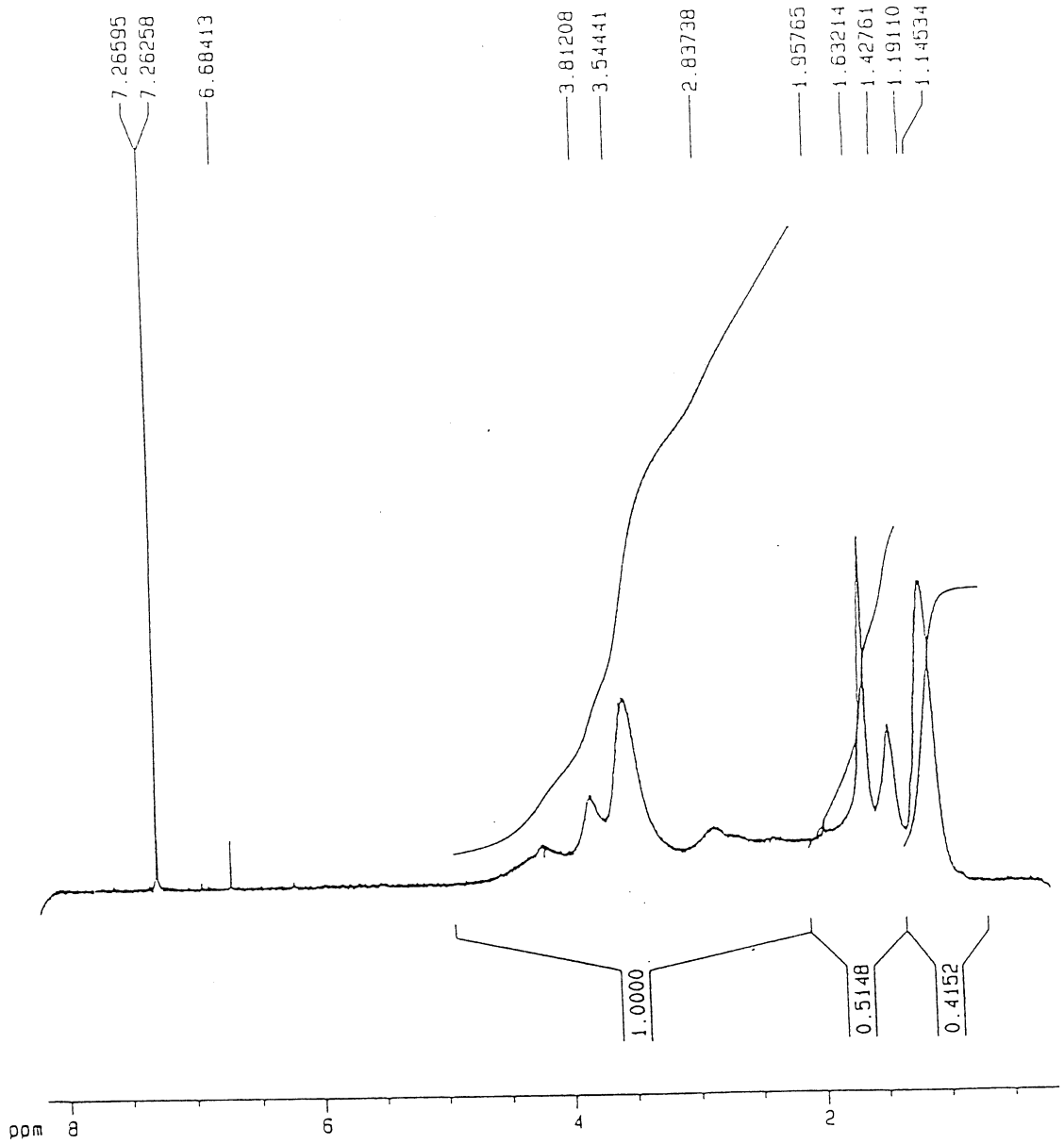


圖 3

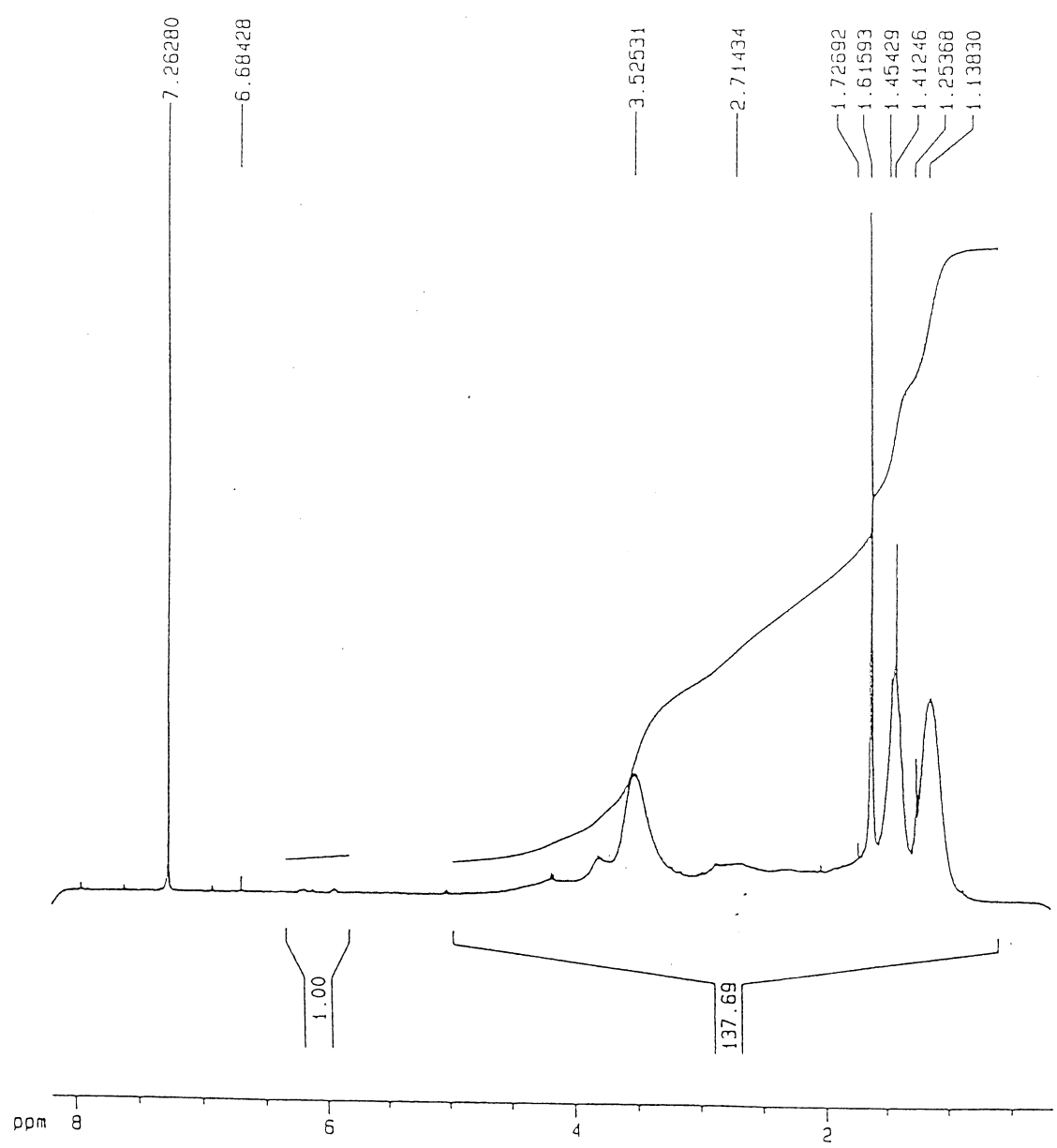
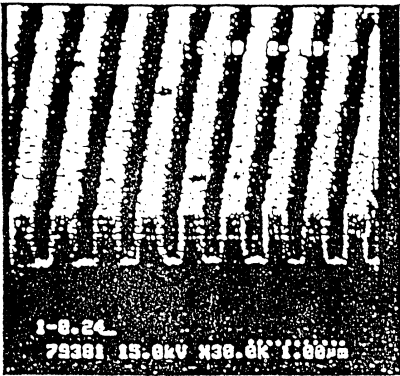
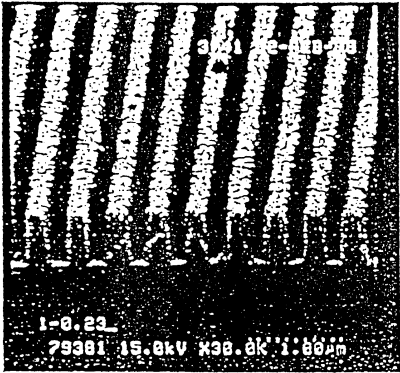


圖 4



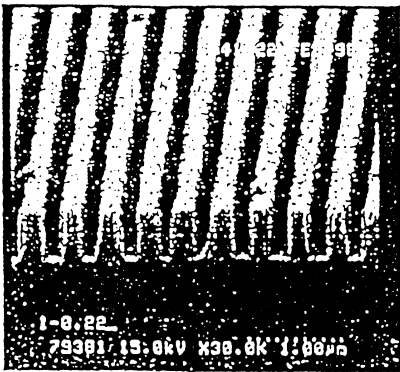
0.24 μm

圖 5



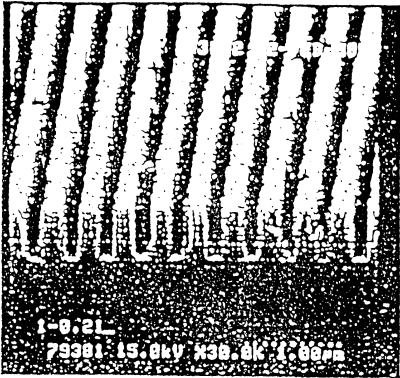
0.23 μm

圖 6



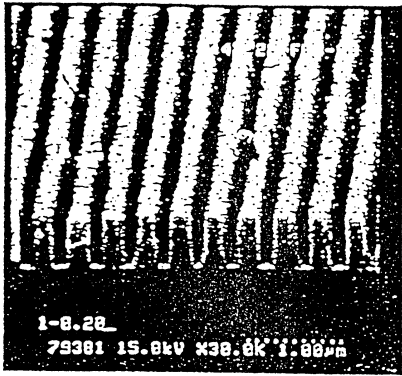
0.22 μm

圖 7



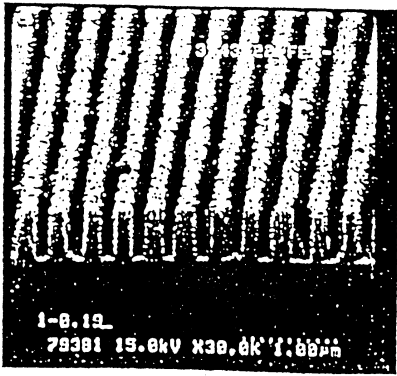
0.21 μm

圖 8



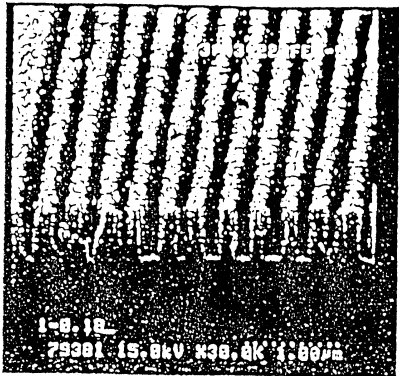
0.20 μm

圖 9



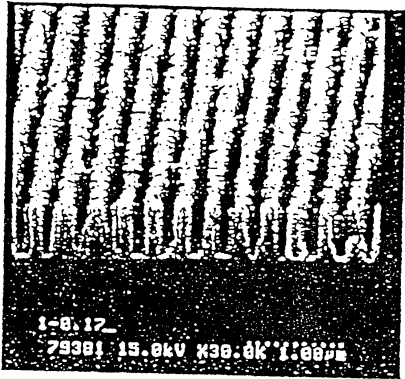
0.19 μm

圖 10



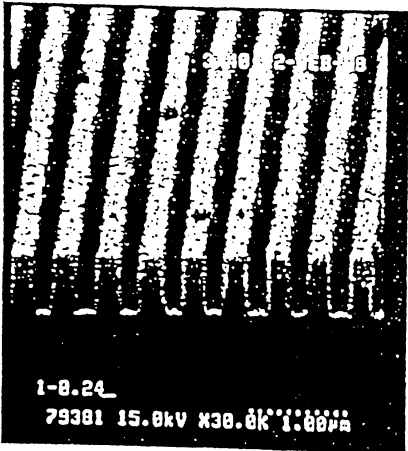
0.18 μm

圖 11



0.17 μm

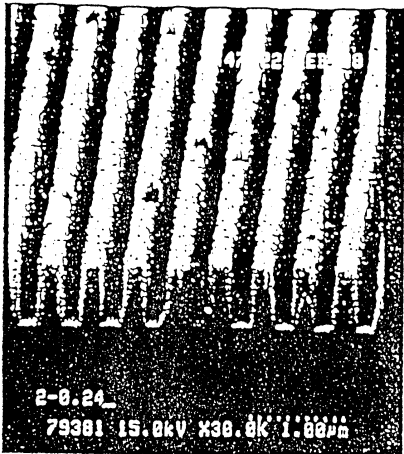
圖 12



48mJ/cm²; 0.4

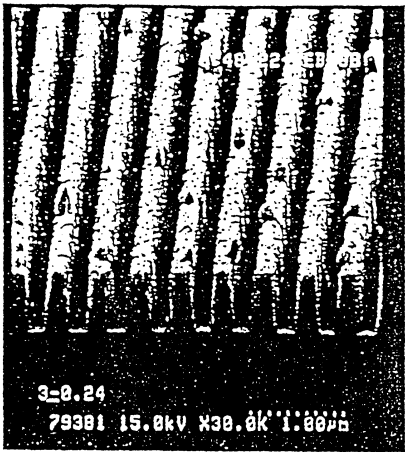
圖 13

圖 14



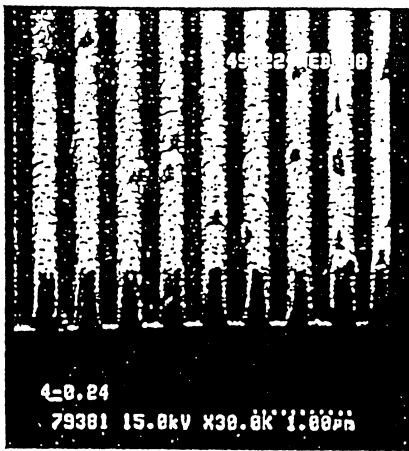
46mJ/cm², 0.4

圖 15

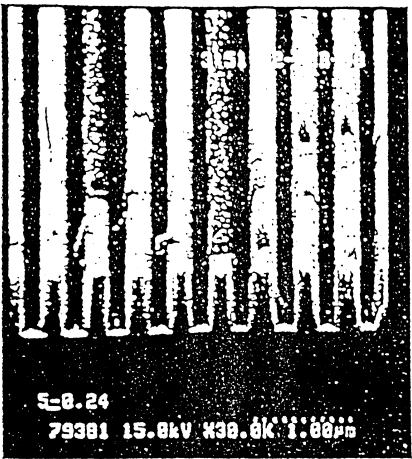


44mJ/cm², 0.4

圖 16

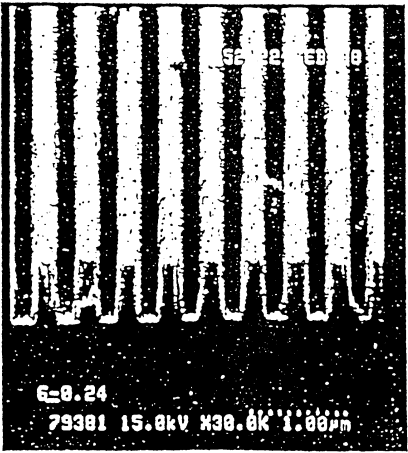


42mJ/cm², 0.4



40mJ/cm², 0.4

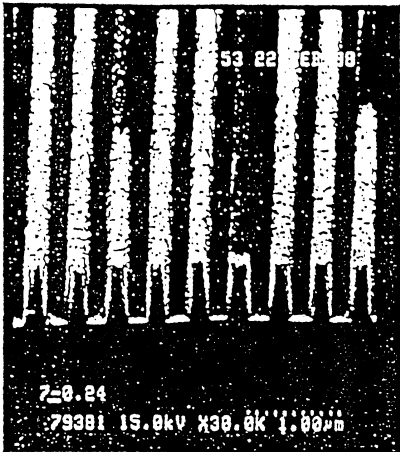
圖 17



38mJ/cm², 0.4

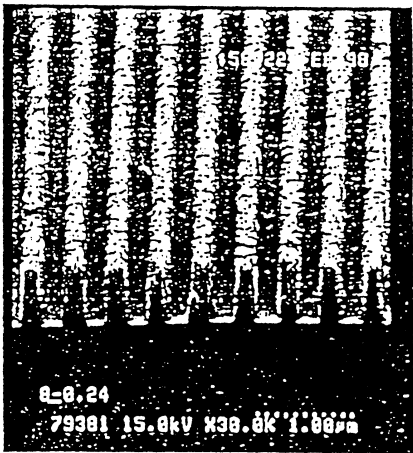
圖 18

圖 19



36mJ/cm², 0.4

圖 20



34mJ/cm², 0.4