

發明專利分割說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

200410048

※申請案號： 93100146

※申請日期： 88 年 11 月 08 日

※IPC 分類：

原申請案號： 88119494

專利證書號碼：

壹、發明名稱：

(中) 用於負型作用光阻組成物之樹脂化合物

(外) Resinous compound for negative-working photoresist composition

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 東京應化工業股份有限公司

(英) 東京応化工業株式会社

代表人：(中) 1. 中根久

(英)

地 址：(中) 日本國川崎市中原區中丸子一五〇番地

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 羽田英夫

(英) 羽田英夫

地 址：(中) 日本國神奈川縣平塚市御殿一丁目一九 - 三八

(英)

2. 姓 名：(中) 岩井武

(英) 岩井武

地 址：(中) 日本國神奈川縣相模原市南橋本一丁目四 - 二五 - 三〇八

(英)

3. 姓 名：(中) 藤村悟史

(英) 藤村悟史

地 址：(中) 日本國神奈川縣茅ヶ崎市今宿五一六 - 五

(英)

肆、聲明事項：

◎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. 日本 ; 1998/11/10 ; 10-319645 ☒ 有主張優先權

2. 日本 ; 1999/02/16 ; 11-037847 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種負型作用光阻組成物，尤其有關一種化學放大負型作用光阻劑組成物，適於在製造各種電子裝置時使用於微影圖型化成品，其對於全用於圖型化曝光之A r F 激光雷射光束具有高透明性，可產生具有高圖型解析度之經精細圖型化之光阻層，該光阻層於顯影溶液中幾乎不膨脹，而該經圖型化光阻層之直角剖面輪廓優越。

【先前技術】

如同日本專利公告8 - 3 6 3 5 及其他所揭示，化學放大負型作用光阻組成物之基本調配物係已知，包含光敏性酸產生劑、鹼可溶性樹脂諸如酚醛清漆樹脂、聚羥基苯乙烯樹脂等，及胺基樹脂諸如三聚氰胺樹脂、脲樹脂等組合物，其中該光阻層中已曝光區中鹼可溶性樹脂狀成分係於來自該酸產生劑之酸存在下變成鹼不可溶性。即，鹼可溶性樹脂與胺基樹脂間藉著因照射光化射線而產生之酸而相互作用，該鹼不溶化樹脂形成圖型化潛像，使用鹼顯影劑顯影，以溶解未曝光區中之光阻層，留下曝光區中之負圖型化光阻層。

前述類型之化學放大負型作用光阻組成物（包含酸產生劑、鹼可溶性樹脂及胺基樹脂）使用於微影法中相當令人滿意，其中曝照光係為i - 線紫外光或波長2 4 8 毫微米之K r F 激光雷射光束。然而，近年來，期望採用較短

(2)

波長之曝照光諸如 A r F 激 光 雷 射 光 束，以滿足較高積合度之半導體裝置製造中對於愈來愈細之圖型的要求，因為前述類型之光阻組成物於該種情況下無法完全令人滿意。

目前已有數份報告針對適於使用 A r F 激 光 雷 射 光 束作為曝照光之微影圖型化成品的化學放大負型作用光阻組成物，以下稱為 A r F 光阻，包括（1）感光性聚合物科學及技術期刊，第 10 冊，第 4 號，第 579 - 584 頁（1997）中揭示一種組成物，包含一種樹脂狀基本成分，藉著使順丁烯二酸之一羧基酯化而自 5 - 亞甲基雙環〔2 · 2 · 1〕- 2 - 庚烷及順丁烯二酸之共聚物所衍生，及一種作為交聯劑之脂族環狀多元醇及酸產生劑，（2）一種組成物，包含樹脂狀基本成分，其係為於分子酯部分中具有含環氧基之環狀烴基之第一個丙烯酸酯與於分子酯部分中具有含羧基之環狀烴基的第二個丙烯酸酯之共聚物，結合有交聯劑及酸產生劑，各與前述揭示於感光性聚合物科學及技術期刊，第 11 冊，第 3 號，第 507 - 512 頁（1998）者相同，及（3）一種組成物，包含樹脂狀基本成分，其係為於分子酯部分中具有含羥基之環狀烴基之第一個丙烯酸酯與於分子酯部分中具有含羧基之環狀烴基的第二個丙烯酸酯之共聚物，結合有交聯劑及酸產生劑，各與前述揭示於 SPIE Advance in Resist Technology and Processing XIV，第 3333 冊，第 417 - 424 頁（1998）者相同。

前述 A r F 光阻之特色係為了增加基本樹脂對於該

(3)

A r F 激 光 雷 射 光 束 之 透 明 度 及 得 到 該 樹 脂 之 鹼 溶 解 性，該 樹 脂 係 藉 著 導 入 易 交 聯 之 含 羧 基 多 環 烴 基 及 藉 著 導 入 環 氧 基 及 醇 羥 基 於 該 樹 脂 中 而 經 修 飾，以 增 加 交 聯 能 力。

雖 然，前 述 類 型 A r F 光 阻 組 成 物 中，可 藉 著 該 樹 脂 狀 成 分 與 該 交 聯 劑 於 藉 著 照 射 A r F 激 光 雷 射 光 束 所 產 生 的 酸 存 在 下 經 由 酯 鍵 或 醚 鍵 進 行 交 聯 反 應，而 形 成 經 負 型 圖 型 化 之 光 阻 層，但 曝 光 區 中 之 光 阻 組 成 物 含 有 殘 留 未 交 聯 之 羧 基 及 醇 羥 基，使 得 該 曝 光 區 光 阻 層 於 使 用 鹼 顯 影 劑 溶 液 進 行 顯 影 處 理 時 或 多 或 少 地 膨 脹，導 致 在 剖 面 輪 廓 中 產 生 不 期 望 之 具 有 圓 形 肩 部 的 經 圖 型 化 光 阻 層，而 無 法 確 保 該 經 圖 型 化 光 阻 層 之 高 品 質。

【發 明 內 容】

於 習 用 A r F 光 阻 之 前 述 問 題 下，本 發 明 之 目 的 係 提 出 一 種 化 學 放 大 負 型 作 用 光 阻 組 成 物，其 對 於 A r F 激 光 雷 射 光 束 具 有 高 透 明 性，可 產 生 在 鹼 顯 影 劑 溶 液 中 具 有 極 低 膨 脹 性 且 具 有 優 越 之 直 角 剖 面 輪 廓 之 高 解 析 度 經 圖 型 化 光 阻 層。

因 此，本 發 明 提 出 一 種 鹼 可 顯 影 化 學 放 大 負 型 作 用 光 阻 組 成 物，其 包 含 於 有 機 溶 劑 中 呈 均 勻 溶 液 形 式 之 以 下 成 分：

(A) 一 種 可 藉 著 照 射 光 化 射 線 而 釋 出 酸 之 化 合 物；
及

(B) 一 種 樹 脂 狀 化 合 物，可 藉 著 與 酸 相 互 作 用 而 不

(4)

溶解於鹼水溶液，該樹脂狀化合物係作為成分（B），分子中具有兩種官能基，可於酸存在下藉著脫水或脫醇化而彼此反應以形成酯鍵，使得該樹脂狀化合物不溶於該鹼水溶液。

作為成分（B）之樹脂狀化合物尤其於分子中具有一羥烷基及一羧基或羧酸酯基，結合有該兩種酯鍵形成之官能基。

【實施方式】

如前文所述，本發明ArF光阻最具特色之成分係為成分（B），分子中具有兩種官能基，諸如羥烷基及羧基或羧酸酯基之組合，可藉著脫水或脫醇化反應以形成分子間或分子內酯鍵，使得該樹脂狀化合物不溶於該鹼水溶液，曝光區中之光阻層僅留下少量可使光阻層膨脹之未反應之醇羥基、羧基及羧酸酯基。

本發明ArF光阻組成物中之成分（A）係所謂之光敏性酸產生劑，其係為一種可在照射光化射線諸如ArF激光雷射光束時分解而釋出酸之化合物。該化合物不特別限制，可為自調配於先前技藝化學放大負型作用光阻組成物中之習用酸產生劑選擇之任何一種，其中以具有烷基或鹵化烷基磺酸離子以作為分子中之陰離子的鎘鹽化合物為佳。

前述鎘鹽中之抗衡陽離子較佳係選自苯基碘鎘及苯基硫鎘之離子，其可視情況經低烷基諸如甲基、乙基、丙基

(5)

、正丁基及第三丁基及低烷氧基諸如甲氧基及乙氧基所取代，及二甲基（4－羥基柰基）硫鎘。

該鎘鹽化合物中之陰離子以具有1至10個碳原子而部分或所有氫原子經氟原子所取代之氟烷基磺酸離子為佳。尤其，全氟烷基磺酸離子因為磺酸之酸強度隨著該氟烷基中碳原子數之減少且隨著該烷基之氟化程度（即被氟原子置換之氫原子的比例）的減低而降低，故較佳。

適於作為成分（A）之鎘鹽化合物之特例包括二苯基碘鎘三氟甲烷磺酸及九氟丁烷磺酸二苯基碘鎘、三氟甲烷磺酸九氟丁烷磺酸雙（4－第三丁基苯基）碘鎘、三氟甲烷磺酸九氟丁烷磺酸三苯基硫鎘、三氟甲烷磺酸九氟丁烷磺酸三（4－甲基苯基）硫鎘、三氟甲烷磺酸九氟丁烷磺酸二甲基（4－羥基柰基）硫鎘等，可單獨使用或視需要兩種或多種組合使用。

於本發明ArF光阻組成物中與前述成分（A）組合使用之成分（B）係為可於酸存在下不溶於鹼水溶液中之鹼樹脂狀成分。該樹脂分子具有兩種官能基，可於藉著照射光化射線而自成分（A）產生之酸存在下彼此反應，而藉由脫水或脫醇化反應以形成酯鍵，而使該樹脂不溶於鹼水溶液中。

前述兩種可彼此反應以形成酯鍵之官能基可例如藉著結合羥基及羧基或羧酸酯基而提供，而藉脫水反應或脫醇化反應形成酯鍵。

該樹脂狀化合物係包括羥烷基及羧基及／或羧酸酯基

(6)

，位於該聚合物分子之主鏈的側鏈上。

適於在本發明 A r F 光阻組成物中作為成分 (B) 之較佳樹脂狀化合物的特例包括 (1) 一或多種選自 α - (羥烷基) 丙烯酸及 / 或其烷基酯之單體的均聚物及共聚物及 (2) 選自 α - (羥烷基) 丙烯酸及 / 或其烷基酯之單體 (a) 及選自其他烯鍵不飽和羧酸及其酯之單體 (b) 的共聚物。

前述第 (1) 類聚合物樹脂以選自 α - (羥烷基) 丙烯酸及 / 或其烷基酯與 α - (羥烷基) 丙烯酸之烷基酯的共聚物為佳。形成前述第 (2) 類聚合物樹脂而作為成分 (b) 之烯鍵不飽和羧酸或其酯係包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸烷基酯及甲基丙烯酸烷基酯。

前述 α - (羥烷基) 丙烯酸及其烷基酯中之羥烷基的實例有低羥烷基，諸如羥甲基、羥乙基、羥丙基及羥丁基，其中以羥甲基及羥乙基較有利於形成酯鍵之良好反應性。

形成 α - (羥烷基) 丙烯酸之烷基的實例係為具有 1 至 5 個碳原子之低烷基，諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、及戊基，及交聯之多環烴基諸如二環 [2 · 2 · 1] 庚基、茛基、金剛烷基、四環 [4 · 4 · 0 · ^{1 2} · ⁵ · 1 ⁷ · ^{1 0}] 十二基及三環 [5 · 2 · 1 · 0 ² · ⁶] 癸基。其中酯形成性烷基係為經交聯多環烴基之烷基酯單體對於使該光阻組成物具有改善之耐乾式蝕刻性具有優勢。另一方面，因為其中形成烷基酯

(7)

之醇化合物的平價性，故該低烷基諸如甲基、乙基、丙基及丁基較佳。

然而，當於單體中形成羧酸酯基之烷基係為低烷基時，羧基、羧酸酯基相對於該羥烷基具有良好之反應性，以形成酯鍵，而作為該酯單體之酯形成基的經交聯多環烴基對於形成酯鍵較不具反應性，故當期望於作為成分（B）之樹脂狀化合物中導入經交聯之多環烴基時，該樹脂狀化合物較佳亦具有成為該分子之側鏈的羧基。

作為形成前述第（2）類共聚樹脂狀化合物之共聚單體（b）的烯鍵不飽和羧酸或其酯之實例係為不飽和羧酸諸如丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸及反丁烯二酸及其烷基酯，諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、正己基及辛基酯。其中該酯形成基團係為經交聯多環烴基諸如二環〔2·2·1〕庚基、茛基、金剛烷基、四環〔4·4·0·¹2·⁵·1⁷·1⁰〕十二基及三環〔5·2·1·0²·⁶〕癸基之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯單體亦可作為共聚單體（b）。

前述各種單體中較佳者係為（甲基）丙烯酸之低烷基酯諸如甲基、乙基、丙基及丁基酯，因其平價且取得性良好。

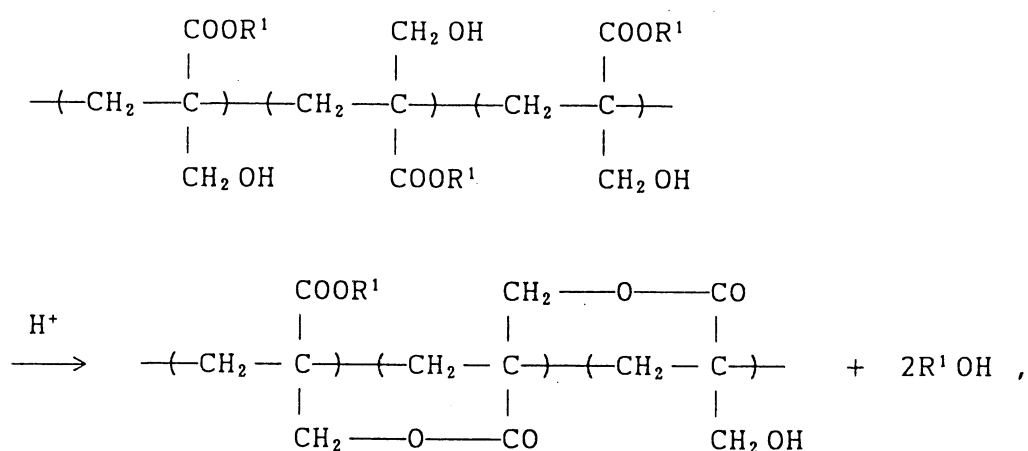
作為成分（B）之前述第（2）類樹脂狀化合物中，自共聚單體（a）衍生之單體單元及自共聚單體（b）衍生之單體單元之重量比係由20：80至90：10，以由50：50至85：15為佳，以確保對於形成分子間

(8)

或分子內酯鍵具有良好反應性，使得該 A r F 光阻組成物可產生優越之光阻圖型。

其次，藉特例描述形成分子內或分子間酯鍵之脫水及脫醇化反應。

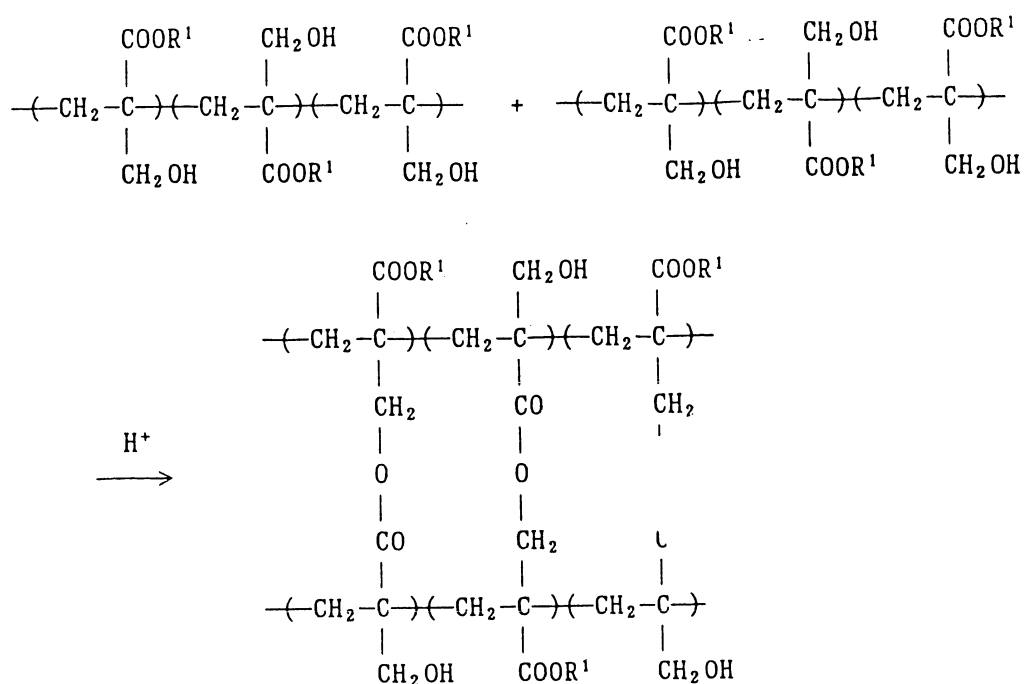
前述第 (1) 類均聚物或共聚物中，根據下式所示之反應流程圖而於酸存在下形成分子內環狀酯鍵：



其中 R^1 係為氫原子或酯形成基團，諸如低烷基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基及戊基，及經交聯之多環烴基，例如二環〔2·2·1〕庚基、苝基、金剛烷基、四環〔4·4·0·1²·5·1⁷·1⁰〕十二基及三環〔5·2·1·0²·6〕癸基，單獨或兩種或多種結合於分子中。

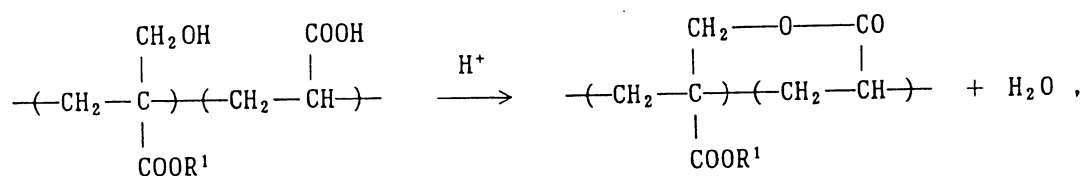
另一方面，於相同樹脂狀化合物中用以形成分子間酯鍵之反應係根據下式所示之反應流程圖進行：

(9)



其中 R^1 係具有前文之定義。

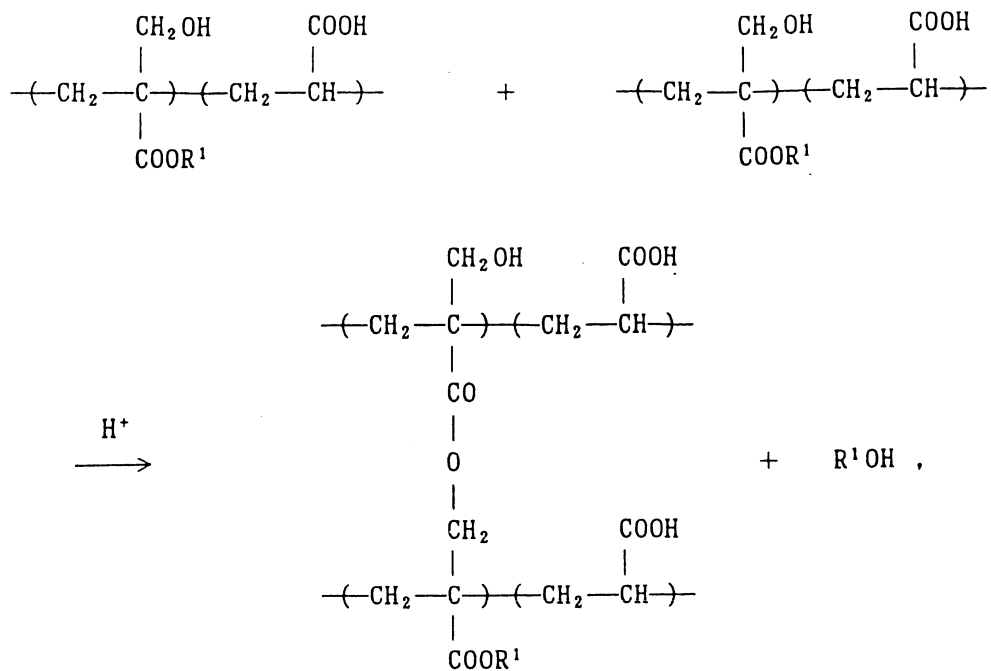
前述第 (2) 類樹脂狀化合物中，形成分子內酯鍵之反應係根據下式所示之反應流程圖進行：



其中 R^1 係具有前文定義。

另一方面，於相同樹脂狀化合物中形成分子間酯鍵之反應係根據下式所示之反應流程圖進行：

(10)



其中 R^1 具有前文定義。

前述各種適於作為成分 (B) 之樹脂狀化合物可單獨或視需要兩種或多種結合使用。作為成分 (B) 之樹脂狀化合物具有介於 2000 至 20000 範圍內之重量平均分子量，或較佳係由 4000 至 15000。

雖然本發明 ArF 光阻組成物中必要成分僅有前述成分 (A) 及 (B)，但該 ArF 光阻組成物可視情況另外包含作為成分 (C) 之交聯劑，其可與成分 (B) 反應以於分子內或分子間酯鍵之外另外形成醚鍵，於該光阻層中層加交聯密度，而改善該經圖型化光阻層之曝光解析度及剖面輪廓，及該光阻層對抗乾式蝕刻之能力。

各種已知之交聯劑皆可作為成分 (C)，而無特別限制，選自習用於化學放大負型作用光阻劑組成物。適當之交聯劑之實例係包括 (1) 具有羥基及／或羥烷基之脂族環狀羥基及其含氧之衍生物，諸如 2,3-二羥基-5-

(11)

羥甲基原萆烷、2-羥基-5,6-雙(羥甲基)原萆烷、環己烷二甲醇、3,4,8-及3,4,9-三羥基三環癸烷、2-甲基-2-金剛烷醇、1,4-二噁烷-2,3-二醇、1,3,5-三羥基環己烷等,及(2)含胺基之化合物諸如三聚氰胺、乙醯基鳥嘌呤胺、苯並鳥嘌呤胺、脲、伸乙基脲及甘脲與甲醛或甲醛與低級醇之組合物之反應產物,以將胺基轉化成羥甲基或低烷氧甲基,包括(尤其是)六甲氧基甲基三聚氰胺、雙甲氧基甲基脲、雙甲氧基甲基雙甲氧基伸乙基脲、四甲氧基甲基甘脲及四丁氧基甲基甘尿,其中四丁氧基甲基甘尿特佳,唯此等化合物中任一種皆可單獨或兩種或多種結合使用。

調配本發明A r F光阻組成物時,成分(A)之用量係介於每100重量份數成分(B)由0.5至30重量份數範圍內,或較佳由1至10重量份數。當成分(A)相對於成分(B)之用量太少時,影像圖型之形成不完全,而當其量太大時,難以製備溶液形式之均勻光阻組成物,或即使得到該溶液,亦因該化合物於有機溶劑中之溶解度有限,而使儲存安定性降低。

調配於本發明A r F光阻組成物中時,該視情況使用之成分(C)的用量係介於每100重量份數成分(B)由1至50重量份數間,或較佳之由5至20重量份數間。當該成分(C)之用量太少時,於該光阻層中增加交聯密度之所需效果無法充分達成,當然,當其量太大時,難以製備溶液形式之均勻光阻組成物,或即使得到該溶液,

(12)

亦因該化合物於有機溶劑中之溶解度有限，而使儲存安定性降低。

本發明 A r F 光阻組成物可藉著將特定量之前述成分（A）、（B）及視情況使用之（C）均勻溶解於有機溶劑中而製備。此時可使用各種有機溶劑，包括酮類溶劑，諸如丙酮、甲基·乙基酮、環己酮、甲基·異戊基酮及2-庚酮，多元醇及其衍生物，諸如乙二醇、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）及二（丙二醇）單乙酸酯及其單甲基醚、單乙基醚、單丙基醚、單丁基醚及單苯基醚，環狀醚諸如二噁烷及四氫呋喃、酯類溶劑諸如乳酸甲酯、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、甲氧基丙酸甲酯及乙氧基丙酸乙酯及醯胺類溶劑諸如N，N-二二甲基甲醯胺、N，N-二甲基乙醯胺及N-甲基-2-吡咯啉酮。此等有機溶劑可單獨或視需要兩種或多種混合使用。

本發明包含前述成分（A）、（B）及視情況使用之（C）的A r F光阻組成物當然可視情況另外包含限量之各種具有相溶混性或相容性之添加劑，諸如作為該光阻膜性質之改善劑的輔助樹脂狀化合物、增塑劑、安定劑、著色劑、界面活性劑等。

使用本發明A r F光阻組成物之微影圖型化方法與使用習用光阻組成物之方法並無特別不同。即，基材諸如半導體矽晶圓使用適當之塗佈機諸如旋塗器塗佈本發明溶液

形式之光阻組成物，之後進行乾燥或預烤處理，以形成乾燥之光阻層，於縮小投影曝光機上，透過具有所需圖型之光罩幕圖型化曝照光化射線諸如 ArF 激光雷射光束，之後進行曝光後之烘烤處理，以形成圖型之潛像。之後，使用顯影劑鹼水溶液諸如 1 至 10 重量百分比氫氧化四甲基銨水溶液進行顯影，以產生具有對於該光罩幕具有高保真度之經圖型化光阻層。

前述微影圖型化法不僅可應用於前述半導體矽晶圓，亦可應用於任何可使用習用光阻組成物之方法的基材，包括備有有機或無機材料抗反射塗膜之矽晶圓及玻璃基材。

以下將藉實施例更詳細地描述本發明，然而，絕不限制本發明範圍。以下描述中，“份數”皆表示“重量份數”。

製備 1

根據以下方式製備以下稱為聚合物 1 之 α - (羥甲基) 丙烯酸乙酯之均聚物。

因此，藉著將 32.5 克 (10.25 毫升) α - (羥甲基) 丙烯酸乙酯及 1.62 克偶氮基雙異丁腈 (作為聚合起始劑) 溶解於 200 克四氫呋喃中所製備之聚合混合物於 70 °C 下於攪拌下加熱 3 小時，以進行聚合反應。聚合反應完成之後，聚合混合物倒入 1 升正庚烷中，使聚合物沉澱，另重複該再沉澱處理以進一步純化，之後於室溫下於減壓下乾燥，產生 20.5 克乾燥聚合物，其係為

(14)

α - (羥 甲 基) 丙 烯 酸 乙 酯 之 均 聚 物 ， 重 量 平 均 分 子 量 係 爲 1 2 5 0 0 ， 分 子 量 分 散 度 係 爲 2 . 1 。

製 備 2

根 據 以 下 方 式 製 備 以 下 稱 爲 聚 合 物 2 之 α - (羥 甲 基) 丙 烯 酸 與 α - (羥 甲 基) 丙 烯 酸 乙 酯 之 共 聚 物 。

因 此 ， 藉 著 將 5 . 1 克 (0 . 0 5 莫 耳) α - (羥 甲 基) 丙 烯 酸 、 2 6 . 0 克 (0 . 2 0 莫 耳) α - (羥 甲 基) 丙 烯 酸 乙 酯 及 1 . 6 2 克 偶 氮 基 雙 異 丁 腈 (作 爲 聚 合 起 始 劑) 溶 解 於 2 0 0 克 四 氫 呋 喃 中 所 製 備 之 聚 合 混 合 物 於 7 0 °C 下 於 攪 拌 下 加 熱 3 小 時 ， 以 進 行 聚 合 反 應 。 聚 合 反 應 完 成 之 後 ， 聚 合 混 合 物 倒 入 1 升 正 庚 烷 中 ， 使 聚 合 物 沉 澱 ， 另 重 複 該 再 沉 澱 處 理 以 進 一 步 純 化 ， 之 後 於 室 溫 下 於 減 壓 下 乾 燥 ， 產 生 2 3 . 0 克 乾 燥 聚 合 物 ， 其 係 爲 α - (羥 甲 基) 丙 烯 酸 與 α - (羥 甲 基) 丙 烯 酸 乙 酯 之 共 聚 物 ， 重 量 平 均 分 子 量 係 爲 1 3 5 0 0 ， 分 子 量 分 散 度 係 爲 2 . 2 。

製 備 3

根 據 以 下 方 式 製 備 以 下 稱 爲 聚 合 物 3 之 甲 基 丙 烯 酸 與 α - (羥 甲 基) 丙 烯 酸 乙 酯 之 共 聚 物 。

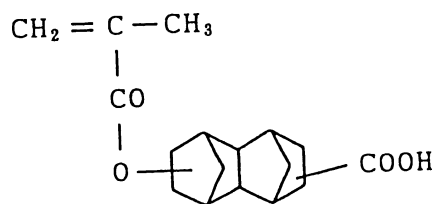
因 此 ， 藉 著 將 4 . 3 克 (0 . 0 5 莫 耳) 甲 基 丙 烯 酸 、 2 6 . 0 克 (0 . 2 0 莫 耳) α - (羥 甲 基) 丙 烯 酸 乙 酯 及 1 . 6 2 克 偶 氮 基 雙 異 丁 腈 (作 爲 聚 合 起 始 劑) 溶 解

(15)

於 200 克四氫呋喃中所製備之聚合混合物於 70 °C 下於攪拌下加熱 3 小時，以進行聚合反應。聚合反應完成之後，聚合混合物倒入 1 升正庚烷中，使聚合物沉澱，另重複該再沉澱處理以進一步純化，之後於室溫下於減壓下乾燥，產生 19.0 克乾燥聚合物，其係為甲基丙烯酸與 α - (羥甲基) 丙烯酸乙酯之共聚物，重量平均分子量係為 15500，分子量分散度係為 1.9。

製備 4

使用與製備 3 相同之方式製備 α - (羥甲基) 丙烯酸乙酯與甲基丙烯酸羧基四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 十二酯之共聚物，以下稱為聚合物 4，不同處係使用 14.5 克 (0.05 莫耳) 具有以下結構式之甲基丙烯酸羧基四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 十二酯取代 4.3 克甲基丙烯酸



產生 20.2 克乾燥聚合物，其係為甲基丙烯酸羧基四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 十二酯與 α - (羥甲基) 丙烯酸乙酯之共聚物，重量平均分子量係為 14000，而分子量分散度係為 1.8。

製備 5 (對照例)

(16)

根據以下方式製備以下稱為聚合物 5 之甲基丙烯酸與
甲基丙烯酸羥乙酯之共聚物。

因此，藉著將 4 . 3 克 (0 . 0 5 莫耳) 甲基丙烯酸
、 2 6 . 0 克 (0 . 2 0 莫耳) 甲基丙烯酸羥乙酯及
1 . 6 2 克偶氮基雙異丁腈 (作為聚合起始劑) 溶解於
2 0 0 克四氫呋喃中所製備之聚合混合物於 7 0 °C 下於攪
拌下加熱 3 小時，以進行聚合反應。聚合反應完成之後，
聚合混合物倒入 1 升正庚烷中，使聚合物沉澱，另重複該
再沉澱處理以進一步純化，之後於室溫下於減壓下乾燥，
產生 2 0 . 0 克乾燥聚合物，其係為甲基丙烯酸與甲基丙
烯酸羥乙酯之共聚物，重量平均分子量係為 1 1 0 0 0 ，
分子量分散度係為 1 . 7 5 。

製備 6

使用與製備 5 相同之方式製備甲基丙烯酸羥乙酯與甲
基丙烯酸羧基四環 [4 . 4 . 0 . ^{1 2} . ⁵ . 1 ⁷ . 1 ⁰] 十
二酯之共聚物，以下稱為聚合物 6，不同處係使用
1 4 . 5 克 (0 . 0 5 莫耳) 之甲基丙烯酸羧基四環 [
4 . 4 . 0 . 1 ^{1 2} . ⁵ . 1 ⁷ . 1 ⁰] 十二酯取代 4 . 3 克
甲基丙烯酸，產生 1 4 . 0 克乾燥聚合物，其係為甲基丙
烯酸羥乙酯與甲基丙烯酸羧基四環 [
4 . 4 . 0 . ^{1 2} . ⁵ . 1 ⁷ . 1 ⁰] 十二酯之共聚物，重量
平均分子量係為 1 6 0 0 0 ，而分子量分散度係為 2 . 0
。

實施例 1

藉著將 1 0 0 份製備 1 所製備之聚合物 1 及 3 份三氟甲磺酸三苯基硫鎢溶解於 6 7 0 份丙二醇單甲基醚中，而製備負型作用光阻溶液。

半導體矽晶圓使用旋塗器塗佈此種光阻溶液，之後於 1 2 0 °C 熱板上乾燥並預烤 9 0 秒，以形成厚度為 0 . 5 微米之光阻層。該光阻層係於 A r F 曝光機（Nikon Co . 製造）上圖型化曝照波長 1 9 3 毫微米之 A r F 激光雷射光束，之後於 1 5 0 °C 下進行曝光後之烘烤處理歷經 3 0 分鐘，之後於 2 3 °C 下使用 2 . 3 8 重量百分比氫氧化四甲基銨水溶液進行攪煉顯影處理歷經 6 5 秒，之後以水淋洗並乾燥。

使用 A r F 激光雷射光束之曝光劑量係視為該光阻組成物之感光靈敏度的量度，以測量是否可使用 1 0 0 毫焦耳／厘米²之曝光劑量得到線寬 0 . 5 0 微米之良好品質圖型化光阻層。該經圖型化光阻層在掃描式電子顯微相片上檢視時，該經圖型化光阻層之剖面輪廓不膨脹。

實施例 2

實驗方法基本上係與實施例 1 相同，不同處為使用同量之製備 2 所製備之聚合物 2 取代聚合物 1 。

用以量度該光阻組成物之靈敏度的曝光劑量在形成 0 . 4 0 線寬之直線圖型化光阻層時係為 7 0 毫焦耳／厘

(18)

米²。該經圖型化光阻層在掃描式電子顯微相片上檢視時，該經圖型化光阻層之剖面輪廓不膨脹。

實施例 3

實驗方法基本上係與實施例 1 相同，不同處為使用同量之製備 3 所製備之聚合物 3 取代聚合物 1。

用以量度該光阻組成物之靈敏度的曝光劑量在形成 0.30 線寬之直線圖型化光阻層時係為 68 毫焦耳／厘米²。該經圖型化光阻層在掃描式電子顯微相片上檢視時，該經圖型化光阻層之剖面輪廓不膨脹。

實施例 4

實驗方法基本上係與實施例 1 相同，不同處為該光阻溶液再摻入 10 份四甲氧基甲基甘尿，於 100℃ 下進行預烘烤處理歷經 90 秒，而該曝光後烘烤處理係於 120℃ 下進行 90 秒。

用以量度該光阻組成物之靈敏度的曝光劑量在形成 0.30 線寬之直線圖型化光阻層時係為 90 毫焦耳／厘米²。該經圖型化光阻層在掃描式電子顯微相片上檢視時，該經圖型化光阻層之剖面輪廓不膨脹。該剖面輪廓稍呈梯形。

實施例 5

實驗方法基本上係與實施例 2 相同，不同處為該光阻

(19)

溶液再摻入 10 份四甲氧基甲基甘尿，於 100 °C 下進行預烘烤處理歷經 90 秒，而該曝光後烘烤處理係於 120 °C 下進行 90 秒。

用以量度該光阻組成物之靈敏度的曝光劑量在形成 0.20 線寬之直線圖型化光阻層時係為 40 毫焦耳／厘米²。該經圖型化光阻層在掃描式電子顯微相片上檢視時，該經圖型化光阻層之剖面輪廓不膨脹。該剖面輪廓係為直角。

實施例 6

實驗方法基本上係與實施例 3 相同，不同處為該光阻溶液再摻入 10 份四甲氧基甲基甘尿，於 100 °C 下進行預烘烤處理歷經 90 秒，而該曝光後烘烤處理係於 120 °C 下進行 90 秒。

用以量度該光阻組成物之靈敏度的曝光劑量在形成 0.18 線寬之直線圖型化光阻層時係為 40 毫焦耳／厘米²。該經圖型化光阻層在掃描式電子顯微相片上檢視時，該經圖型化光阻層之剖面輪廓不膨脹。該剖面輪廓係為直角。

實施例 7

實驗方法基本上係與實施例 4 相同，不同處為使用同量之製備 4 所製備之聚合物 4 取代聚合物 1。

用以量度該光阻組成物之靈敏度的曝光劑量在形成

(20)

0 . 2 0 線寬之直線圖型化光阻層時係為 3 5 毫焦耳／厘米²。該經圖型化光阻層在掃描式電子顯微相片上檢視時，該經圖型化光阻層之剖面輪廓不膨脹。

實施例 8

藉著將 1 0 0 份製備 1 所製備之聚合物 1、3 份三氟甲磺酸三苯基硫鎢及 1 0 份四異丁氧基甲基甘脲溶解於 5 0 0 份丙二醇單甲基醚中，而製備負型作用光阻溶液。

半導體矽晶圓使用旋塗器塗佈此種光阻溶液，之後於 1 0 0 °C 熱板上乾燥並預烤 9 0 秒，以形成厚度為 0 . 5 微米之光阻層。該光阻層係於 A r F 曝光機（Nikon Co . 製造）上圖型化曝照波長 1 9 3 毫微米之 A r F 激光雷射光束，之後於 1 2 0 °C 下進行曝光後之烘烤處理歷經 9 0 秒鐘，之後於 2 3 °C 下使用 2 . 3 8 重量百分比氫氧化四甲基銨水溶液進行攪煉顯影處理歷經 6 5 秒，之後以水淋洗並乾燥。

使用 A r F 激光雷射光束之曝光劑量係視為該光阻組成物之感光靈敏度的量度，以測量是否可使用 3 2 毫焦耳／厘米²之曝光劑量得到線寬 0 . 2 0 微米之良好品質圖型化光阻層。該經圖型化光阻層在掃描式電子顯微相片上檢視時，該經圖型化光阻層之剖面輪廓不膨脹。剖面輪廓係為完美之直角。

對照例 1

(21)

實驗方法基本上與實施例 1 相同，不同處係使用同量之製備 5 所製備之聚合物 5 取代聚合物 1。

所得之經圖型化光阻層於掃描式電子顯微相片上檢測其剖面輪廓，發現該光阻層膨脹，而該光阻線之隔離不完全。

對照例 2

實驗方法基本上與實施例 4 相同，不同處係使用同量之製備 5 所製備之聚合物 5 取代聚合物 1。

用以量度該光阻組成物之靈敏度的曝光劑量在形成 0.18 線寬之直線圖型化光阻層時係為 50 毫焦耳／厘米²。該經圖型化光阻層之剖面輪廓在掃描式電子顯微相片上檢視時，發現有膨脹狀態，而該線狀圖型之光阻層之頂部側向凸出。

對照例 3

該光阻溶液係使用與實施例 1 相同之方式製備，不同處係使用同量之製備 6 製備之聚合物 6 取代聚合物 1，而該光阻溶液另外摻有 10 份四甲氧基甲基甘脲。該光阻層圖型化之方法係於基本上與實施例 4 相同之條件下進行。

用以量度該光阻組成物之靈敏度的曝光劑量在形成 0.25 線寬之直線圖型化光阻層時係為 70 毫焦耳／厘米²。該經圖型化光阻層之剖面輪廓在掃描式電子顯微相片上檢視時，發現有膨脹狀態。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：用於負型作用光阻組成物之樹脂化合物

揭示一種化學放大負型作用光阻組成物，於製造半導體裝置時使用於微影圖型化，適於在 ArF 激光雷射光束下進行圖型化曝光，可藉鹼顯影而產生不膨脹且具有正直角剖面輪廓之經高解析圖型化之光阻層。該組成物之特色成分係為該樹脂狀化合物，具有兩種官能基例如羧烷基及羧基或羧酸酯基，可於自光敏性酸產生劑釋出之酸存在下彼此反應以形成分子內及／或分子間酯鍵，而使該樹脂狀成分不可溶於鹼顯影劑溶液中。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：RESINOUS COMPOUND FOR NEGATIVE-WORKING
PHOTORESIST COMPOSITION

Disclosed is a chemical-amplification negative-working photoresist composition used for photolithographic patterning in the manufacture of semiconductor devices suitable for patterning light-exposure to ArF excimer laser beams and capable of giving a high-resolution patterned resist layer free from swelling and having an orthogonal cross sectional profile by alkali-development. The characteristic ingredient of the composition is the resinous compound which has two types of functional groups, e.g., hydroxyalkyl groups and carboxyl or carboxylate ester groups, capable of reacting each with the other to form intramolecular and/or intermolecular ester linkages in the presence of an acid released from the radiation-sensitive acid generating agent to cause insolubilization of the resinous ingredient in an aqueous alkaline developer solution.

(1)

拾、申請專利範圍

1 . 一種用於負型作用光阻組成物之樹脂化合物，其重量平均分子量範圍為 2 0 0 0 至 2 0 0 0 0 ，可於酸存在下而不溶解於鹼水溶液，此樹脂化合物分子中含有至少一個羥基及至少一個羧基或羧酸酯基而於酸存在下彼此反應以形成分子間或分子內之酯鍵，使得該樹脂化合物不溶於鹼水溶液。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之樹脂化合物，其為丙烯酸系或甲基丙烯酸系樹脂，其中羥基、羧基及羧酸酯基係各鍵結於其分子之側鏈上。

3 . 如申請專利範圍第 2 項之樹脂化合物，其為選自 α - (羥烷基) 丙烯酸與 α - (羥烷基) 丙烯酸烷酯之單體的均聚物或共聚物。

4 . 如申請專利範圍第 3 項之樹脂化合物，其為 α - (羥烷基) 丙烯酸與 α - (羥烷基) 丙烯酸烷酯之共聚物。

5 . 如申請專利範圍第 2 項之樹脂化合物，其為 (a) 選自 α - (羥烷基) 丙烯酸與 α - (羥烷基) 丙烯酸烷酯之單體化合物與 (b) 選自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸烷酯及甲基丙烯酸烷酯之單體化合物的共聚物。

柒、(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：
無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無

發明專利分割說明書

93 2 13

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 93100146

※申請日期： 88 年 11 月 08 日

※IPC 分類：

原申請案號： 88119494

專利證書號碼：

壹、發明名稱：

(中) 用於負型作用光阻組成物之樹脂化合物

(外) Resinous compound for negative-working photoresist composition

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 東京應化工業股份有限公司

(英) 東京応化工業株式会社

代表人：(中) 1. 中根久

(英)

地 址：(中) 日本國川崎市中原區中丸子一五〇番地

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 羽田英夫

(英) 羽田英夫

地 址：(中) 日本國神奈川縣平塚市御殿一丁目一九 - 三八

(英)

2. 姓 名：(中) 岩井武

(英) 岩井武

地 址：(中) 日本國神奈川縣相模原市南橋本一丁目四 - 二五 - 三〇八

(英)

3. 姓 名：(中) 藤村悟史

(英) 藤村悟史

地 址：(中) 日本國神奈川縣茅ヶ崎市今宿五一六 - 五

(英)

肆、聲明事項：

◎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. 日本 ; 1998/11/10 ; 10-319645 ☒ 有主張優先權

2. 日本 ; 1999/02/16 ; 11-037847 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種負型作用光阻組成物，尤其有關一種化學放大負型作用光阻組成物，適於在製造各種電子裝置時使用於微影圖型化，其對於用於圖型化曝光之 A r F 準分子雷射光束具有高透明性，可產生具有高圖型解析度之經精細圖型化之光阻層，該光阻層於顯影溶液中幾乎不膨脹，而該經圖型化光阻層之直角剖面輪廓優越。

【先前技術】

如同日本專利公告 8 - 3 6 3 5 及其他所揭示，化學放大負型作用光阻組成物之基本調配物係已知，包含光敏性酸產生劑、鹼可溶性樹脂諸如酚醛清漆樹脂、聚羥基苯乙烯樹脂等，及胺基樹脂諸如三聚氰胺樹脂、脲樹脂等組合，其中該光阻層中已曝光區中鹼可溶性樹脂成分係於來自該酸產生劑之酸存在下變成鹼不可溶性。即，鹼可溶性樹脂與胺基樹脂間藉著與因照射光化射線而產生之酸的相互作用而進行交聯反應，形成該鹼不溶化樹脂的圖型化潛像，使用鹼顯影劑顯影，以溶解未曝光區中之光阻層，留下曝光區中之負型圖型化光阻層。

前述類型之化學放大負型作用光阻組成物（包含酸產生劑、鹼可溶性樹脂及胺基樹脂）使用曝照光為 i - 線紫外光或波長 2 4 8 毫微米之 K r F 準分子雷射光束的微影法中相當令人滿意。然而，近年來，期望採用較短波長之

(2)

曝照光諸如 A r F 準分子雷射光束，以滿足較高積合度之半導體裝置製造中對於愈來愈細之圖型的要求，因為前述類型之光阻組成物於該種情況下無法完全令人滿意。

目前已有多種方案針對適於使用 A r F 準分子雷射光束作為曝照光之微影圖型化的化學放大負型作用光阻組成物，以下稱為 A r F 光阻，包括（1）感光性聚合物科學及技術期刊（*Journal of Photopolymer Science and Technology*），第 10 冊，第 4 號，第 579 - 584 頁（1997）中揭示一種組成物，包含一種樹脂基本成分、一種作為交聯劑之脂族環狀多元醇及酸產生劑，該樹脂基本成分是藉著使順丁烯二酸之一羧基酯化而自 5 - 亞甲基雙環〔2 · 2 · 1〕- 2 - 庚烷及順丁烯二酸之共聚物所衍生，（2）一種組成物，包含樹脂基本成分，其係為於分子的酯部分中具有含環氧基之環狀烴基之第一種丙烯酸酯與於分子的酯部分中具有含羧基之環狀烴基的第二種丙烯酸酯之共聚物，併用交聯劑及酸產生劑，各與前述揭示於感光性聚合物科學及技術期刊，第 11 冊，第 3 號，第 507 - 512 頁（1998）者相同，及（3）一種組成物，包含樹脂基本成分，其係為於分子的酯部分中具有含烴基之環狀烴基之第一種丙烯酸酯與於分子的酯部分中具有含羧基之環狀烴基的第二種丙烯酸酯之共聚物，併用交聯劑及酸產生劑，各與前述揭示於 *SPIE Advance in Resist Technology and Processing XIV*，第 3333 冊，第 417 - 424 頁（1998）者相同。

(3)

前述 A r F 光阻之特色係爲了增加基本樹脂對於該 A r F 準分子雷射光束之透明度並爲了得到該樹脂之鹼溶解性，該樹脂係藉著導入易交聯之含羧基之多環烴基並導入環氧基及醇羥基於該樹脂中加以修飾，以增加交聯能力。

雖然，前述類型 A r F 光阻組成物中，可藉著該樹脂成分與該交聯劑於藉著照射 A r F 準分子雷射光束所產生的酸存在下經由酯鍵或醚鍵進行交聯反應，而形成經負型圖型化之光阻層，但曝光區中之光阻組成物仍含有殘留未交聯之羧基及醇羥基，使得該曝光區光阻層於使用鹼顯影劑溶液進行顯影處理時或多或少地膨脹，導致在剖面輪廓中產生不期望之具有圓形肩部的經圖型化光阻層，而無法確保該經圖型化光阻層之高品質。

【發明內容】

於習用 A r F 光阻之前述問題下，本發明之目的係提出一種化學放大負型作用光阻組成物，其對於 A r F 準分子雷射光束具有高透明性，可產生在鹼顯影劑溶液中具有極低膨脹性且具有優越之直角剖面輪廓之高解析度經圖型化光阻層。

因此，本發明提出一種鹼可顯影化學放大負型作用光阻組成物，其包含於有機溶劑中呈均勻溶液形式之以下成分：

(A) 一種可藉著照射光化射線而釋出酸之化合物；

(4)

及

(B) 一種樹脂化合物，可藉著與酸相互作用而不溶解於鹼水溶液，該作為成分(B)之樹脂化合物，分子中具有兩種官能基，可於酸存在下藉著脫水或脫醇化而彼此反應以形成酯鍵，使得該樹脂化合物不溶於鹼水溶液。

作為成分(B)之樹脂化合物尤其於分子中合併具有一羥烷基及一羧基或羧酸酯基作為該兩種形成酯鍵之官能基。

【實施方式】

如前文所述，本發明ArF光阻最具特色之成分係為成分(B)樹脂化合物，其分子中具有兩種官能基（諸如羥烷基及羧基或羧酸酯基之組合），而此兩種官能基可藉著脫水或脫醇化反應以形成分子間或分子內酯鍵，使得該樹脂化合物不溶於鹼水溶液，僅留下少量造成曝光區光阻層膨脹之未反應之醇羥基、羧基及羧酸酯基。

本發明ArF光阻組成物中之成分(A)係所謂之光敏性酸產生劑，其係為一種可在照射光化射線諸如ArF準分子雷射光束時分解而釋出酸之化合物。該化合物並無特別限制，可為任何選自調配於先前技藝化學放大負型作用光阻組成物中之習用酸產生劑，其中以分子中具有烷基或鹵化烷基之磺酸離子作為陰離子的鎘鹽化合物為佳。

前述鎘鹽化合物中之相對陽離子較佳係選自苯基碘鎘及苯基硫鎘之離子，其可視情況經低烷基（諸如甲基、乙

(5)

基、丙基、正丁基及第三丁基)及低烷氧基(諸如甲氧基及乙氧基)所取代,及二甲基(4-羥基萘基)硫鎔。

該鎔鹽化合物中之陰離子以具有1至10個碳原子而部分或所有氫原子經氟原子所取代之氟烷基磺酸離子為佳。尤其,從磺酸的酸強度而言,以全氟烷基磺酸離子為較佳,因為磺酸之酸強度隨著該氟烷基中碳原子數之減少且隨著該烷基之氟化程度(即被氟原子置換之氫原子的比例)的減低而降低。

適於作為成分(A)之鎔鹽化合物之特例包括三氟甲烷磺酸及九氟丁烷磺酸之二苯基碘鎔鹽、三氟甲烷磺酸及九氟丁烷磺酸之雙(4-第三丁基苯基)碘鎔鹽、三氟甲烷磺酸及九氟丁烷磺酸之三苯基硫鎔鹽、三氟甲烷磺酸及九氟丁烷磺酸之三(4-甲基苯基)硫鎔鹽、三氟甲烷磺酸及九氟丁烷磺酸之二甲基(4-羥基萘基)硫鎔鹽等,其可單獨使用或視需要以兩種或多種組合使用。

於本發明ArF光阻組成物中與前述成分(A)組合使用之成分(B)係為可於酸存在下不溶於鹼水溶液中之基本樹脂成分。該樹脂分子內具有兩種官能基,可於藉著照射光化射線而自成分(A)產生之酸存在下彼此反應,而藉由脫水或脫醇化反應以形成酯鍵,而使該樹脂不溶於鹼水溶液中。

前述兩種可彼此反應以形成酯鍵之官能基可藉著例如結合羥基及羧基或羧酸酯基而提供,係藉脫水反應或脫醇化反應形成酯鍵。

(6)

該樹脂化合物係包括聚合物分子主鏈上有羥烷基及羧基及／或羧酸酯基為側鏈的樹脂。

適於在本發明 A r F 光阻組成物中作為成分 (B) 之較佳樹脂化合物的特例包括 (1) 一或多種選自 α - (羥烷基) 丙烯酸及／或其烷基酯之單體的均聚物及共聚物及 (2) 選自 α - (羥烷基) 丙烯酸及其烷基酯之單體 (a) 及選自其他乙烯系不飽和羧酸及其酯之單體 (b) 的共聚物。

前述第 (1) 類聚合物樹脂宜為 α - (羥烷基) 丙烯酸與 α - (羥烷基) 丙烯酸之烷基酯的共聚物。用於形成前述第 (2) 類聚合物樹脂而作為共聚單體 (b) 之乙烯系不飽和羧酸或其酯係包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸烷基酯及甲基丙烯酸烷基酯。

前述 α - (羥烷基) 丙烯酸及其烷基酯中之羥烷基的實例有低羥烷基，諸如羥甲基、羥乙基、羥丙基及羥丁基，其中以羥甲基及羥乙基較佳，因其形成酯鍵之反應性良好。

形成 α - (羥烷基) 丙烯酸之烷基酯的烷基實例係為具有 1 至 5 個碳原子之低烷基，諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、及戊基；及交聯之多環烴基，諸如雙環 [2 · 2 · 1] 庚基、茛基、金剛烷基、四環 [4 · 4 · 0 · 1² · 5 · 1⁷ · 1⁰] 十二基及三環 [5 · 2 · 1 · 0² · 6] 癸基。形成酯之烷基為經交聯多環烴基之烷基酯單體因使該光阻組成物具有改善之耐

(7)

乾式蝕刻性而具有優勢。另一方面，因為用以形成烷基酯之醇化合物的平價性，故以低烷基諸如甲基、乙基、丙基及丁基為較佳。

然而，當單體中形成羧酸酯基之烷基係為低烷基時，如同羧基一樣，此羧酸酯基與該羧烷基有良好之反應性，以形成酯鍵，而作為該酯單體之酯形成基的經交聯多環烴基對於形成酯鍵較不具反應性，故當期望於作為成分（B）之樹脂化合物中導入經交聯之多環烴基時，該樹脂化合物較佳亦具有成為該分子之側鏈的羧基。

作為形成前述第（2）類共聚樹脂化合物之共聚單體（b）的乙烯系不飽和羧酸或其酯之實例係為不飽和羧酸諸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸及反丁烯二酸；及其烷基酯，諸如甲基酯、乙基酯、丙基酯、異丙基酯、正丁基酯、異丁基酯、正己基酯及辛基酯。酯形成基團係為經交聯多環烴基諸如雙環〔2·2·1〕庚基、苈基、金剛烷基、四環〔4·4·0·1²·5·1⁷·1⁰〕十二基及三環〔5·2·1·0²·6〕癸基之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯單體亦可作為共聚單體（b）。

前述各種單體中較佳者係為（甲基）丙烯酸之低烷基酯諸如甲基酯、乙基酯、丙基酯及丁基酯，因其平價且取得性良好。

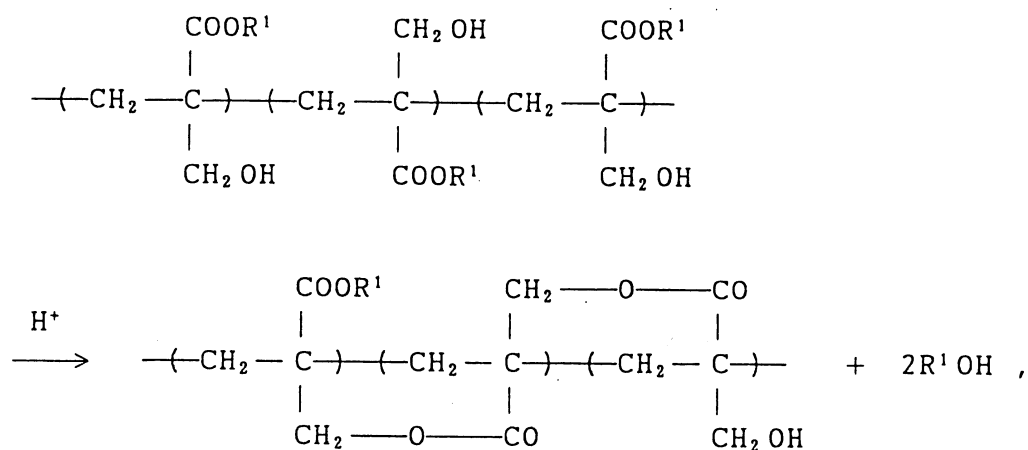
作為成分（B）之前述第（2）類樹脂化合物中，自共聚單體（a）衍生之單體單元及自共聚單體（b）衍生之單體單元之重量比係由20：80至90：10，以由

(8)

50 : 50 至 85 : 15 為佳，以確保對於形成分子間或分子內酯鍵具有良好反應性，使得該 Ar F 光阻組成物可產生優越之光阻圖型。

其次，藉具體例描述形成分子內或分子間酯鍵之脫水及脫醇化反應。

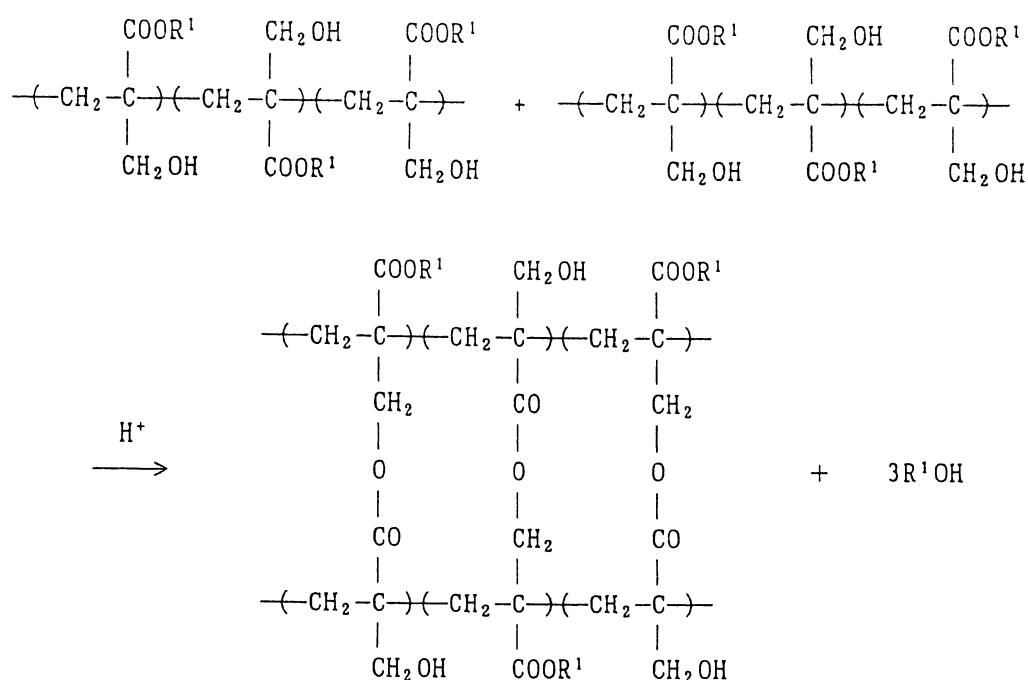
前述第 (1) 類均聚物或共聚物中，根據下式所示之反應圖而於酸存在下形成分子內環狀酯鍵：



其中 R^1 係為氫原子或酯形成基團，諸如低烷基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基及戊基，及經交聯之多環烴基，例如雙環〔2·2·1〕庚基、苈基、金剛烷基、四環〔4·4·0·1^{2·5}·1^{7·10}〕十二基及三環〔5·2·1·0^{2·6}〕癸基，可單獨或兩種或多種組合於分子中。

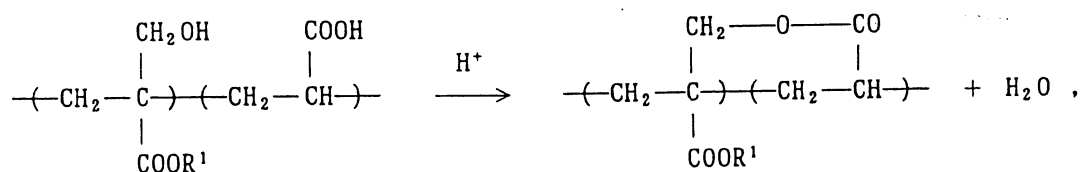
另一方面，於相同樹脂化合物中用以形成分子間酯鍵之反應係根據下式所示之反應圖進行：

(9)



其中 R^1 係具有前文所述之相同定義。

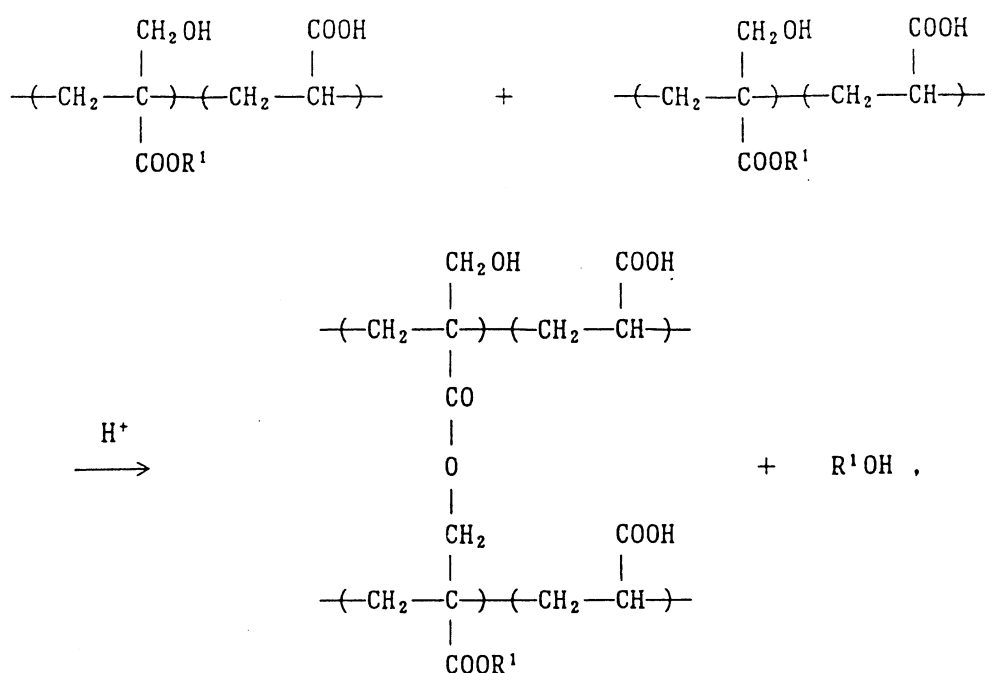
前述第 (2) 類樹脂化合物中，形成分子內酯鍵之反應係根據下式所示之反應圖進行：



其中 R^1 係具有前文所述之相同定義。

另一方面，於相同樹脂化合物中形成分子間酯鍵之反應係根據下式所示之反應圖進行：

(10)



其中 R^1 具有前文所述之相同定義。

前述各種適於作為成分 (B) 之樹脂化合物可單獨或視需要以兩種或多種結合使用。作為成分 (B) 之樹脂化合物具有介於 2000 至 20000 範圍內之重量平均分子量，或較佳係由 4000 至 15000。

雖然本發明 ArF 光阻組成物中必要成分僅有前述成分 (A) 及 (B)，但該 ArF 光阻組成物可視情況另外包含作為成分 (C) 之交聯劑，其可與成分 (B) 反應以於分子內或分子間酯鍵之外另外形成醚鍵，於該光阻層中增加交聯密度，而改善該經圖型化光阻層之圖型解析度與剖面輪廓，以及該光阻層對抗乾式蝕刻之能力。

各種已知之交聯劑皆可作為成分 (C)，而無特別限制，選自習用於化學放大負型作用光阻組成物者。適當之交聯劑之實例係包括 (1) 具有羥基及／或羥烷基之脂族環狀烴及其含氧之衍生物，諸如 2,3-二羥基-5-羥

甲基原萘烷、2-羥基-5,6-雙(羥甲基)原萘烷、環己烷二甲醇、3,4,8-及3,4,9-三羥基三環癸烷、2-甲基-2-金剛烷醇、1,4-二噁烷-2,3-二醇、1,3,5-三羥基環己烷等，及(2)含胺基之化合物(諸如三聚氰胺、乙醯基鳥嘌呤胺、苯並鳥嘌呤胺、脲、伸乙基脲及甘脲)與甲醛或甲醛與低級醇之組合的反應產物，以將胺基之氮原子轉化成羥甲基或低烷氧甲基，包括(尤其是)六甲氧基甲基三聚氰胺、雙甲氧基甲基脲、雙甲氧基甲基雙甲氧基伸乙基脲、肆甲氧基甲基甘脲及肆丁氧基甲基甘尿，其中肆丁氧基甲基甘尿特佳，唯此等化合物中任一種皆可單獨使用或以兩種或多種結合使用。

調配本發明A r F光阻組成物時，成分(A)之用量以每100重量份數成分(B)計介於0.5至30重量份數範圍內，或較佳為1至10重量份數。當成分(A)相對於成分(B)之用量太少時，影像圖型之形成不完全，而當其量太大時，在製備溶液形式之均勻光阻組成物時會有困難，或者即使得到該溶液，亦因該化合物於有機溶劑中之溶解度有限，而使儲存安定性降低。

視情況調配於本發明A r F光阻組成物中之成分(C)的用量以每100重量份數成分(B)計介於1至50重量份數之間，或較佳為5至20重量份數之間。當該成分(C)之用量太少時，於該光阻層中增加交聯密度之所需效果無法充分達成，當其量太大時，在製備溶液形式之

(12)

均勻光阻組成物時會有困難，或者即使得到該溶液，亦有儲存安定性降低的問題。

本發明 A r F 光阻組成物可藉著將特定量之前述成分（A）、（B）及視情況使用之（C）均勻溶解於有機溶劑中而製備。此時可使用各種有機溶劑，包括酮類溶劑，諸如丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基異戊基酮及 2-庚酮；多元醇及其衍生物，諸如乙二醇、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）及二（丙二醇）單乙酸酯及其單甲基醚、單乙基醚、單丙基醚、單丁基醚及單苯基醚；環狀醚，諸如二噁烷及四氫呋喃；酯類溶劑，諸如乳酸甲酯、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、甲氧基丙酸甲酯及乙氧基丙酸乙酯；及醯胺類溶劑，諸如 N，N-二甲基甲醯胺、N，N-二甲基乙醯胺及 N-甲基-2-吡咯啉酮。此等有機溶劑可單獨使用或視需要以兩種或多種混合使用。

本發明包含前述成分（A）、（B）及視情況使用之（C）的 A r F 光阻組成物當然可視情況另外包含限量之各種具有相溶混性或相容性之添加劑，諸如作為該光阻膜性質之改善劑的輔助樹脂化合物、增塑劑、安定劑、著色劑、界面活性劑等。

使用本發明 A r F 光阻組成物之微影圖型化方法與使用習用光阻組成物之方法並無特別不同。即，將諸如半導體矽晶圓之基材使用適當之塗佈機（諸如旋塗器）塗佈本

發明溶液形式之光阻組成物，之後進行乾燥或預烤處理，以形成乾燥之光阻層，於縮小投影曝光機上，透過具有所需圖型之光罩幕圖型化曝照光化射線諸如 A r F 準分子雷射光束，之後進行曝光後之烘烤處理，以形成圖型之潛像。之後，使用顯影劑鹼水溶液諸如 1 至 10 重量百分比氫氧化四甲基銨水溶液進行顯影，以產生具有對於該光罩幕具有高保真度之經圖型化光阻層。

前述微影圖型化法不僅可應用於前述半導體矽晶圓，亦可應用於任何可使用習用光阻組成物之方法的基材，包括備有有機或無機材料抗反射塗膜之矽晶圓及玻璃基材。

以下將藉實施例更詳細地描述本發明，然而，絕不限制本發明範圍。以下描述中，“份數”皆表示“重量份數”。

製備 1

根據以下方式製備以下稱為聚合物 1 之 α - (羥甲基) 丙烯酸乙酯之均聚物。

因此，藉著將 32.5 克 (10.25 毫升) α - (羥甲基) 丙烯酸乙酯及 1.62 克偶氮基雙異丁腈 (作為聚合起始劑) 溶解於 200 克四氫呋喃中所製備之聚合混合物於 70 °C 下於攪拌下加熱 3 小時，以進行聚合反應。聚合反應完成之後，把聚合混合物倒入 1 升正庚烷中，使聚合物沉澱，重複該再沉澱處理以進一步純化該聚合物，之後於室溫下於減壓下乾燥，產生 20.5 克乾燥聚合物

(14)

，其係為 α - (羥甲基) 丙烯酸乙酯之均聚物，重量平均分子量係為 1 2 5 0 0，分子量分散度係為 2 . 1。

製備 2

根據以下方式製備以下稱為聚合物 2 之 α - (羥甲基) 丙烯酸與 α - (羥甲基) 丙烯酸乙酯之共聚物。

因此，藉著將 5 . 1 克 (0 . 0 5 莫耳) α - (羥甲基) 丙烯酸、2 6 . 0 克 (0 . 2 0 莫耳) α - (羥甲基) 丙烯酸乙酯及 1 . 6 2 克偶氮基雙異丁腈 (作為聚合起始劑) 溶解於 2 0 0 克四氫呋喃中所製備之聚合混合物於 7 0 °C 下於攪拌下加熱 3 小時，以進行聚合反應。聚合反應完成之後，把聚合混合物倒入 1 升正庚烷中，使聚合物沉澱，重複該再沉澱處理以進一步純化該聚合物，之後於室溫下於減壓下乾燥，產生 2 3 . 0 克乾燥聚合物，其係為 α - (羥甲基) 丙烯酸與 α - (羥甲基) 丙烯酸乙酯之共聚物，重量平均分子量係為 1 3 5 0 0，分子量分散度係為 2 . 2。

製備 3

根據以下方式製備以下稱為聚合物 3 之甲基丙烯酸與 α - (羥甲基) 丙烯酸乙酯之共聚物。

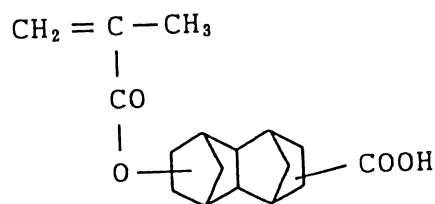
因此，藉著將 4 . 3 克 (0 . 0 5 莫耳) 甲基丙烯酸、2 6 . 0 克 (0 . 2 0 莫耳) α - (羥甲基) 丙烯酸乙酯及 1 . 6 2 克偶氮基雙異丁腈 (作為聚合起始劑) 溶解

(15)

於 200 克四氫呋喃中所製備之聚合混合物於 70 °C 下於攪拌下加熱 3 小時，以進行聚合反應。聚合反應完成之後，把聚合混合物倒入 1 升正庚烷中，使聚合物沉澱，重複該再沉澱處理以進一步純化該聚合物，之後於室溫下於減壓下乾燥，產生 19.0 克乾燥聚合物，其係為甲基丙烯酸與 α - (羥甲基) 丙烯酸乙酯之共聚物，重量平均分子量係為 15500，分子量分散度係為 1.9。

製備 4

使用與製備 3 大致相同之方式製備 α - (羥甲基) 丙烯酸乙酯與甲基丙烯酸羧基四環 [4 · 4 · 0 · 1^{2,5} · 1^{7,10}] 十二酯之共聚物，以下稱為聚合物 4，不同處係使用 14.5 克 (0.05 莫耳) 具有以下結構式之甲基丙烯酸羧基四環 [4 · 4 · 0 · 1^{2,5} · 1^{7,10}] 十二酯取代 4.3 克甲基丙烯酸



而產生 20.2 克乾燥聚合物，其係為甲基丙烯酸羧基四環 [4 · 4 · 0 · 1^{2,5} · 1^{7,10}] 十二酯與 α - (羥甲基) 丙烯酸乙酯之共聚物，重量平均分子量係為 14000，而分子量分散度係為 1.8。

製備 5 (對照)

(16)

根據以下方式製備以下稱為聚合物 5 之甲基丙烯酸與甲基丙烯酸羥乙酯之共聚物。

因此，藉著將 4.3 克 (0.05 莫耳) 甲基丙烯酸、26.0 克 (0.20 莫耳) 甲基丙烯酸羥乙酯及 1.62 克偶氮基雙異丁腈 (作為聚合起始劑) 溶解於 200 克四氫呋喃中所製備之聚合混合物於 70 °C 下於攪拌下加熱 3 小時，以進行聚合反應。聚合反應完成之後，把聚合混合物倒入 1 升正庚烷中，使聚合物沉澱，聚合物以過濾方式加以收集，並於室溫下於減壓下乾燥，產生 20.0 克乾燥聚合物，其係為甲基丙烯酸與甲基丙烯酸羥乙酯之共聚物，重量平均分子量係為 11000，分子量分散度係為 1.75。

製備 6 (對照)

使用與製備 5 大致相同之方式製備甲基丙烯酸羥乙酯與甲基丙烯酸羧基四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 十二酯之共聚物，以下稱為聚合物 6，不同處係使用 14.5 克 (0.05 莫耳) 之甲基丙烯酸羧基四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 十二酯取代 4.3 克甲基丙烯酸，產生 14.0 克乾燥聚合物，其係為甲基丙烯酸羥乙酯與甲基丙烯酸羧基四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 十二酯之共聚物，重量平均分子量係為 16000，而分子量分散度係為 2.0。

(17)

實施例 1

藉著將 1 0 0 份製備 1 所製備之聚合物 1 及 3 份三氟甲磺酸三苯基硫鎢溶解於 6 7 0 份丙二醇單甲基醚中，而製備負型作用光阻溶液。

半導體矽晶圓使用旋塗器塗佈此種光阻溶液，之後於 1 2 0 °C 熱板上乾燥並預烤 9 0 秒，以形成厚度為 0 . 5 微米之光阻層。該光阻層係於 A r F 曝光機（Nikon Co . 製造）上圖型化曝照波長 1 9 3 毫微米之 A r F 準分子雷射光束，之後於 1 5 0 °C 下進行曝光後之烘烤處理歷經 3 0 分鐘，之後於 2 3 °C 下使用 2 . 3 8 重量百分比氫氧化四甲基銨水溶液進行攪煉顯影處理（puddle development treatment）歷經 6 5 秒，之後以水淋洗 3 0 秒並乾燥。

使用 A r F 準分子雷射光束之曝光劑量係視為該光阻組成物之感光靈敏度的量度，以測量是否可使用 1 0 0 毫焦耳／厘米²之曝光劑量得到線寬 0 . 5 0 微米之良好品質圖型化光阻層。該經圖型化光阻層在掃描式電子顯微相片上檢視時，該經圖型化光阻層之剖面輪廓不膨脹。

實施例 2

實驗方法基本上係與實施例 1 相同，不同處為使用同量之製備 2 所製備之聚合物 2 取代聚合物 1。

用以量度該光阻組成物之靈敏度的曝光劑量在形成 0 . 4 0 微米線寬之直線圖型化光阻層時係為 7 0 毫焦耳

(18)

／厘米²。該經圖型化光阻層在掃描式電子顯微相片上檢視時，該經圖型化光阻層之剖面輪廓不膨脹。

實施例 3

實驗方法基本上係與實施例 1 相同，不同處為使用同量之製備 3 所製備之聚合物 3 取代聚合物 1。

用以量度該光阻組成物之靈敏度的曝光劑量在形成 0.30 微米線寬之直線圖型化光阻層時係為 68 毫焦耳／厘米²。該經圖型化光阻層在掃描式電子顯微相片上檢視時，該經圖型化光阻層之剖面輪廓不膨脹。

實施例 4

實驗方法基本上係與實施例 1 相同，不同處為該光阻溶液再摻混 10 份肆甲氧基甲基甘脲，於 100℃ 下進行預烘烤處理歷經 90 秒，而該曝光後烘烤處理係於 120℃ 下進行 90 秒。

用以量度該光阻組成物之靈敏度的曝光劑量在形成 0.30 微米線寬之直線圖型化光阻層時係為 90 毫焦耳／厘米²。該經圖型化光阻層在掃描式電子顯微相片上檢視時，該經圖型化光阻層之剖面輪廓不膨脹。該剖面輪廓稍呈梯形。

實施例 5

實驗方法基本上係與實施例 2 相同，不同處為該光阻

(19)

溶液再摻混 10 份肆甲氧基甲基甘脲，於 100 °C 下進行預烘烤處理歷經 90 秒，而該曝光後烘烤處理係於 120 °C 下進行 90 秒。

用以量度該光阻組成物之靈敏度的曝光劑量在形成 0.20 微米線寬之直線圖型化光阻層時係為 40 毫焦耳／厘米²。該經圖型化光阻層在掃描式電子顯微相片上檢視時，該經圖型化光阻層之剖面輪廓不膨脹。該剖面輪廓係為直角。

實施例 6

實驗方法基本上係與實施例 3 相同，不同處為該光阻溶液再摻混 10 份肆甲氧基甲基甘脲，於 100 °C 下進行預烘烤處理歷經 90 秒，而該曝光後烘烤處理係於 120 °C 下進行 90 秒。

用以量度該光阻組成物之靈敏度的曝光劑量在形成 0.18 微米線寬之直線圖型化光阻層時係為 40 毫焦耳／厘米²。該經圖型化光阻層在掃描式電子顯微相片上檢視時，該經圖型化光阻層之剖面輪廓不膨脹。該剖面輪廓係為直角。

實施例 7

實驗方法基本上係與實施例 4 相同，不同處為使用同量之製備 4 所製備之聚合物 4 取代聚合物 1。

用以量度該光阻組成物之靈敏度的曝光劑量在形成

(20)

0 . 2 0 微米線寬之直線圖型化光阻層時係為 3 5 毫焦耳／厘米²。該經圖型化光阻層在掃描式電子顯微相片上檢視時，該經圖型化光阻層之剖面輪廓不膨脹。

實施例 8

藉著將 1 0 0 份製備 1 所製備之聚合物 1、3 份三氟甲磺酸三苯基硫鎢及 1 0 份肆丁氧基甲基甘脲溶解於 5 0 0 份丙二醇單甲基醚中，而製備負型作用光阻溶液。

半導體矽晶圓使用旋塗器塗佈此種光阻溶液，之後於 1 0 0 °C 熱板上乾燥並預烤 9 0 秒，以形成厚度為 0 . 5 微米之光阻層。該光阻層係於 A r F 曝光機（Nikon Co . 製造）上圖型化曝照波長 1 9 3 毫微米之 A r F 準分子雷射光束，之後於 1 2 0 °C 下進行曝光後之烘烤處理歷經 9 0 秒鐘，之後於 2 3 °C 下使用 2 . 3 8 重量百分比氫氧化四甲基銨水溶液進行攪煉顯影處理歷經 6 5 秒，之後以水淋洗 3 0 秒並乾燥。

使用 A r F 準分子雷射光束之曝光劑量係視為該光阻組成物之感光靈敏度的量度，以測量是否可使用 3 2 毫焦耳／厘米²之曝光劑量得到線寬 0 . 2 0 微米之良好品質圖型化光阻層。該經圖型化光阻層在掃描式電子顯微相片上檢視時，該經圖型化光阻層之剖面輪廓不膨脹。剖面輪廓係為完美之直角。

對照例 1

(21)

實驗方法基本上與實施例 1 相同，不同處係使用同量之製備 5 所製備之聚合物 5 取代聚合物 1。

所得之經圖型化光阻層於掃描式電子顯微相片上檢測其剖面輪廓，發現該光阻層膨脹，而該光阻線之隔離不完全。

對照例 2

實驗方法基本上與實施例 4 相同，不同處係使用同量之聚合物 5 取代聚合物 1。

用以量度該光阻組成物之靈敏度的曝光劑量在形成 0.18 微米線寬之直線圖型化光阻層時係為 50 毫焦耳／厘米²。該經圖型化光阻層之剖面輪廓在掃描式電子顯微相片上檢視時，發現有膨脹狀態，而該線狀圖型之光阻層之頂部側向凸出。

對照例 3

光阻溶液係使用與實施例 1 相同之配方製備，不同處係使用同量之製備 6 製備之聚合物 6 取代聚合物 1，而該光阻溶液另外摻有 10 份肆甲氧基甲基甘脲。該光阻層圖型化之方法係於基本上與實施例 4 相同之條件下進行。

用以量度該光阻組成物之靈敏度的曝光劑量在形成 0.25 微米線寬之直線圖型化光阻層時係為 70 毫焦耳／厘米²。該經圖型化光阻層之剖面輪廓在掃描式電子顯微相片上檢視時，發現有膨脹狀態。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：用於負型作用光阻組成物之樹脂化合物

揭示一種化學放大負型作用光阻組成物，於製造半導體裝置時使用於微影圖型化，適於在 ArF 準分子雷射光束下進行圖型化曝光，可藉鹼顯影而產生不膨脹且具有正直角剖面輪廓之經高解析圖型化之光阻層。該組成物之特色成分係為該樹脂化合物，具有兩種官能基例如羥烷基及羧基或羧酸酯基，可於自光敏性酸產生劑釋出之酸存在下彼此反應以形成分子內及／或分子間酯鍵，而使該樹脂成分不可溶於鹼顯影劑溶液中。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：RESINOUS COMPOUND FOR NEGATIVE-WORKING
PHOTORESIST COMPOSITION

Disclosed is a chemical-amplification negative-working photoresist composition used for photolithographic patterning in the manufacture of semiconductor devices suitable for patterning light-exposure to ArF excimer laser beams and capable of giving a high-resolution patterned resist layer free from swelling and having an orthogonal cross sectional profile by alkali-development. The characteristic ingredient of the composition is the resinous compound which has two types of functional groups, e.g., hydroxyalkyl groups and carboxyl or carboxylate ester groups, capable of reacting each with the other to form intramolecular and/or intermolecular ester linkages in the presence of an acid released from the radiation-sensitive acid generating agent to cause insolubilization of the resinous ingredient in an aqueous alkaline developer solution.

(1)

拾、申請專利範圍

1 . 一種用於負型作用光阻組成物之樹脂化合物，其重量平均分子量範圍為 2 0 0 0 至 2 0 0 0 0，可於酸存在下而不溶解於鹼水溶液，此樹脂化合物分子中含有至少一個羥基及至少一個羧基或羧酸酯基而於酸存在下彼此反應以形成分子間或分子內之酯鍵，使得該樹脂化合物不溶於鹼水溶液。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之樹脂化合物，其為丙烯酸系或甲基丙烯酸系樹脂，其中羥基、羧基及羧酸酯基係各鍵結於其分子之側鏈上。

3 . 如申請專利範圍第 2 項之樹脂化合物，其為選自 α - (羥烷基) 丙烯酸與 α - (羥烷基) 丙烯酸烷酯之單體的均聚物或共聚物。

4 . 如申請專利範圍第 3 項之樹脂化合物，其為 α - (羥烷基) 丙烯酸與 α - (羥烷基) 丙烯酸烷酯之共聚物。

5 . 如申請專利範圍第 2 項之樹脂化合物，其為 (a) 選自 α - (羥烷基) 丙烯酸與 α - (羥烷基) 丙烯酸烷酯之單體化合物與 (b) 選自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸烷酯及甲基丙烯酸烷酯之單體化合物的共聚物。

柒、(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：
無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無