



發明專利說明書

(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：92126682 (由87106189分割)

※申請日期：87-4-22 ※IPC 分類：G03F7/004, G03F7/2

壹、發明名稱：(中文/英文)

適用於短波長曝光之光阻組成物以及光阻圖案形成方法(二)/

RESIST COMPOSITION SUITABLE FOR SHORT WAVELENGTH EXPOSURE
AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商・富士通股份有限公司

代表人：(中文/英文)

關澤義

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國神奈川縣川崎市中原區上小田中4丁目1番1號

國籍：(中文/英文)

日本

參、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 野崎耕司 2. 矢野映

住居所地址：(中文/英文)

1.2. 日本國神奈川縣川崎市中原區上小田中4丁目1番1號

國籍：(中文/英文)

1.2. 日本

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. 日本; 1997,5,20; 特願平 9-130131

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：

本案係以1997年5月20日申請之日本專利申請案Hei 9-130131案為基礎，該案內容在此併入以供參考。

發明背景

5 **【發明所屬之技術領域】**

a)發明領域

本發明係關於光阻組成物和光阻圖案形成方法，定言之，關於適用於曝照短波長光，例如準分子雷射之光阻組成物和光阻圖案形成方法。

10 **【先前技術】**

b)相關技藝的描述

隨著半導體積體電路裝置裡整合度逐漸提高，現在用次半微米(最小的線寬度)來配置圖案。需要緊急地建立微處理技術。為了要符合如此的需求，短波長技術已在光蝕刻技術領域裡廣為發展，其中曝照光從遠紫外線的範圍改變為深紫外線的範圍。隨著曝照光的波長變短，急需要發展一種在短波長範圍裡具有低吸光性及高敏感性與高抗乾蝕性的光阻材料。

隨著半導體製造方法的新曝光技術發展，使用波長248毫微米之氟化氬(KrF)準分子雷射的光蝕刻技術已經被廣泛地研究。合併所謂化學放大型態樣之光阻組成物已經被提出，作為具有相對於KrF準分子雷射高之敏感性和解析度的光阻材料(例如，請參考J.M.J. Frechet 等人的程序微電路工程260(1982)，H. Ito等人的VLSI技術1982論文集，H. Ito

等人的"聚合物在電子學"，T. Davidson著ACS編譯的ACS
論文集242，11 (1984)，和USP 4,491,628)。

該光阻組成物的基本觀念係以量子產率的明顯改良，
及因此由光阻薄膜裡的觸媒反應改良的敏感性為基礎。

- 5 化學放大型光阻組成物將以包含三級丁氧基羰基聚乙
烯基酚(t-BOCPVP)，加入具有在照光時形成酸之功能之光
酸產生劑(PAG)的光阻組成物為例作說明。在光阻膜的曝光
區裡，t-BOC基係在照光後由熱處理-所謂的曝照烘烤
(PEB)-消除，並製造異丁烯和二氧化碳。這脫保護反應在
10 消除t-BOC基時以觸媒催化進行，以在曝光區裡產生極性變
化。藉由在曝光區裡選擇適用於此等極性變化大之顯像
劑，可以容易地形成光阻圖案。

- 為了要做出較高整合度的積體電路裝置，使用波長短
於KrF準分子雷射之氟化氫準分子雷射的光蝕刻技術已經
15 被廣泛地研究。酚樹脂在該波長時具有高吸收率，因此必
需要發展其它的基本樹脂。

- 如果羧酸酯在構成化學放大型光阻膜之聚合物單體單
元的支鏈處扮演化學放大的角色，則已知之適用於該羧基
的保護基僅為三級丁基，1,1-二甲基苄基，四氫呋喃基，3-
20 氧環己基，異冰片烯基和相似基。非常需要提供一種更有
效的保護基。

【發明內容】

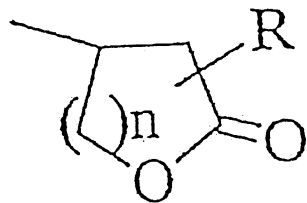
發明摘要

本發明目的在於提供一種適用於深紫外線，特別是KrF

或ArF準分子雷射範圍曝光的光阻組成物。

本發明之另一目的係提供一種光阻圖案形成方法，其係使用適用於深紫外線，特別是KrF或ArF準分子雷射範圍曝光的光阻組成物。

- 5 根據本發明的一個態樣，其提供一種光阻組成物包括：含有在單體單元支鏈具保護基之羧基的聚合物，該聚合物不溶解於鹼性水溶液，而在羧基的保護基從支鏈消除時變成可溶於鹼性水溶液，羧基的保護基如下式所示：



... (1)

- 10 其中R是氫原子或單鍵烴類，n是整數1到4，而R係接到除了酯接到第三位置以外的位置。

- 根據本發明另一態樣，其係提供一種形成光阻圖案的方法，包括下列步驟：將包含加入光酸產生劑之上述光阻組成物的光阻材料塗在基材上，以形成光阻薄膜；以能夠
15 使光酸產生劑溶解的光選擇地曝照光阻薄膜；及以鹼性水溶液顯影經曝光的光阻薄膜。

- 隨著曝照由包含加入光酸產生劑之光阻組成物的光阻材料所做成的光阻薄膜，酸係產生在曝光區。酸係消去羧基的保護基。同時，產生質子酸。質子酸的反應消去羧基
20 的保護基。因為消去保護基所需的酸可以利用上述方式再生，所以可以提高敏感度。

該光阻材料不包含任何芳環及在深紫外線範圍裡吸收

性強的共軛雙鍵，以致於在深紫外線區可以獲得高透明度。因此可以以使用非常短波長，例如ArF準分子雷射等光曝照之光蝕刻方法使用該光阻材料。

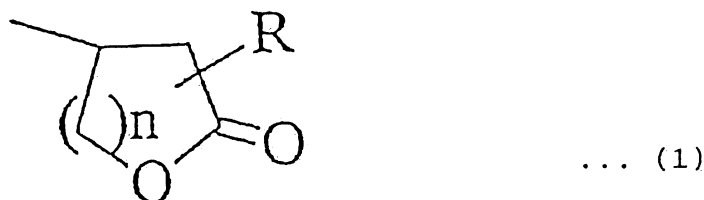
由上所述，可以提供一種能形成精細正型光阻圖案，

- 5 實際敏感度下膨漲較少的光阻組成物。

較佳具體實施例詳細的描述

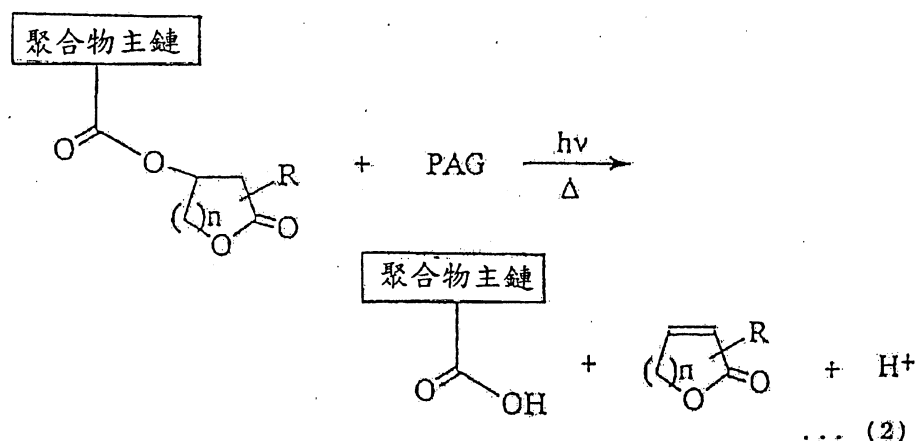
根據本發明一個具體實施例的光阻組成物包括含有在單體單元支鏈具保護基之羧基的聚合物，聚合物不溶解於鹼性水溶液而且在羧基的保護基從支鏈消除時變成可溶於

- 10 鹼性水溶液。該羧基的保護基如下式所示：



- 其中R是氫原子或單鍵烴類，n是整數1到4，而R係接到除了酯接到第三位置以外的位置。R較佳為烷基，烷氧基，或烷氧基羰基。當使用該聚合物當做光阻材料時，加入在吸
- 15 光時溶解的光酸產生劑及產生致使羧基之保護基消去的酸。該光阻組成物之化學放大機制係描述如下。

光阻薄膜的光酸產生劑在照光時產生酸。在光阻薄膜在照光後加熱的同時，已經生成的酸係扮演觸媒的角色而且在曝光薄膜區發生下列反應：



其中R和n具有與化學式(1)相同的定義。

作為本具體實施例光阻組成物之基本樹脂的酸敏感聚合物在單體單元的酯基處包含一保護基，該保護基容易在酸催化劑下加熱除去。當保護基除去時，質子酸再生，以至於可以達成高敏感性。在保護基除去之後，產生羧酸。因此，光阻薄膜曝光區可以用鹼性水溶液顯影。光阻圖案係為曝光部分會被溶解並消去之正型圖案。在該具體實施例裡，因為圖案係藉由利用改變聚合物極性而形成所以可以形成沒有膨漲的圖案。

當做該具體實施例光阻組成物之基本樹脂的酸敏感聚合物可以是共聚物。該情況裡，除了容易在酸觸媒下利用加熱消去位於第一單體單元之酯基處的保護基的前提之外，較佳也在第二單體單元之酯基處提供相似的官能基。該情況裡，因為二種共聚物的保護基皆能經由酸催化反應消去，所以可以獲得比只有一種單體單元之保護基消去及顯現一種溶解度變化的共聚物高的敏感度及解析度。

只要能滿足化學放大反應條件，當做該具體實施例光

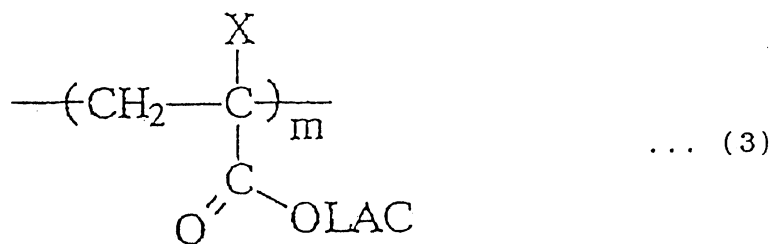
阻組成物之基本樹脂的酸敏感聚合物不受限於特別的材
料。然而，如果需要與酚醛清漆光阻材料同等級之抗乾蝕
性，則較佳使用其它的共聚物，例如丙烯酸聚合物，異丁
烯酸酯聚合物，乙烯酚聚合物，經N-取代的馬來醯亞胺聚
5 合物，和苯乙烯聚合物。丙烯酸聚合物和異丁烯酸酯聚
合物特別適合用於深紫外線波長範圍，因為其具有弱吸收度。
換句話說，如果曝照深紫外光的話，則需要使用例如芳環
等具有不包含具大吸光係數之發色基的結構及在深紫外線
範圍具有強吸收度之共軛雙鍵的聚合物。

10 如果使用非常短波長範圍之曝照光，例如ArF準分子雷
射，則必需提供抗乾蝕性以及在該曝照光波長(193毫微米)
時具有透明度。因此較佳使用不包含具強吸收性之芳環的
聚合物，而是包含具高抗乾蝕性之多環或脂環烴基，例如
含有金剛烷基和原冰片烯基的酯基。推薦特別使用丙烯酸
15 酯和異丁烯酸酯聚合物。

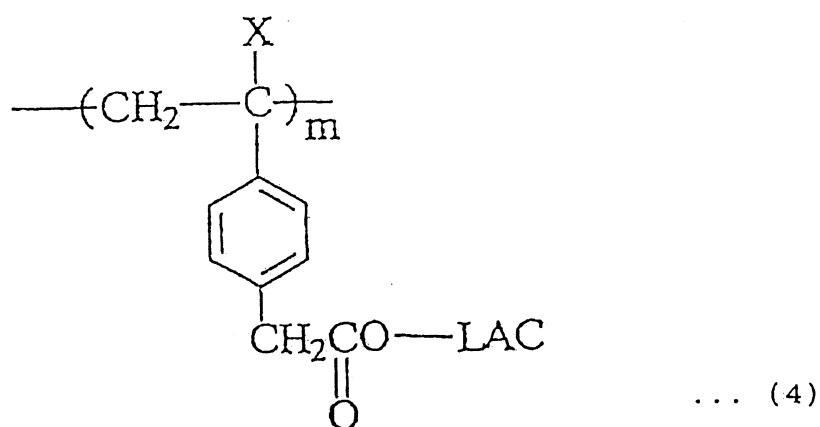
(甲基)丙烯酸酯和其他酸敏感聚合物的分子量(重量平
均分子量Mw)可以採用大範圍的值。此等聚合物的分子量
較佳為2,000到1,000,000，更佳為3,000到50,000。

本發明具體實施例之一的較佳酸敏感聚合物包括下列
20 通式所示的聚合物。這些通式裡的m 是獲得重量- 平均分
子量所需的單體單元(重複單位)的數目。LAC是由先前所述
保護基之化學式所示的內酯基。X是視需要的取代基，除非
另有所述，例如氫原子，像是氯和溴等鹵素原子，例如甲
基等低碳數烷基，和氰基。

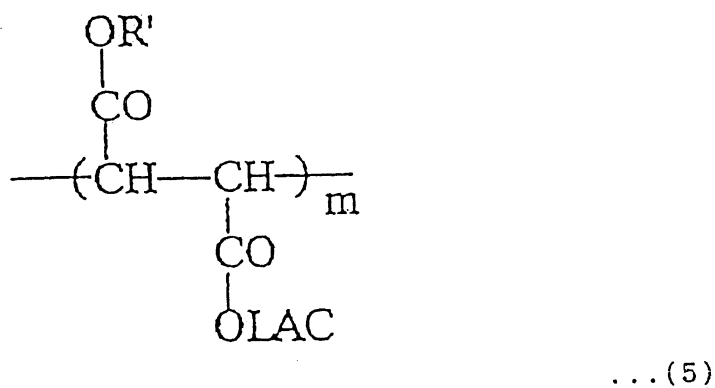
(1)(甲基)丙烯酸酯聚合物



(2) 苯乙烯聚合物

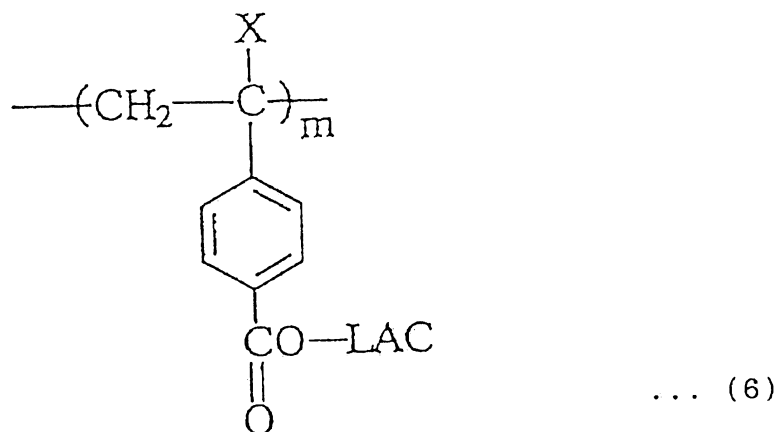


5 (3)反式丁烯二酸聚合物

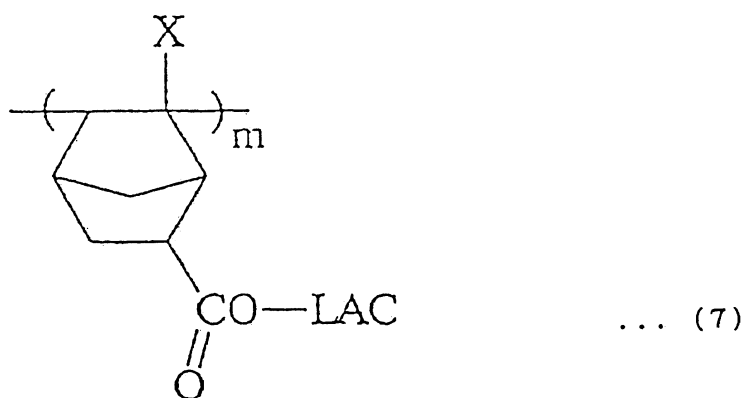


上述化學式裡，R'可以是LAC或例如甲基，異丙基和三級丁基等烷基，例如苯基和苯甲基等芳基，或其他基團。

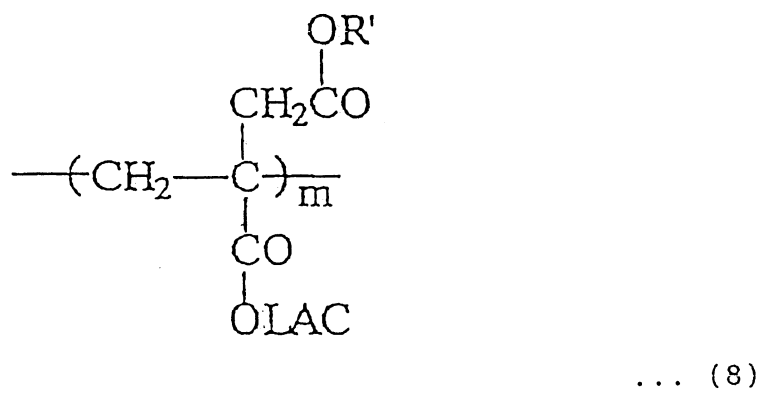
(4) 乙烯基苯甲酸聚合物



(5)原冰片烯羧酸聚合物



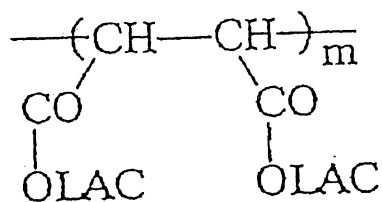
(6)次甲基丁二酸聚合物



5

在上述化學式裡，R' 具有與通式(5)相同的定義。

(7)順丁烯二酸聚合物



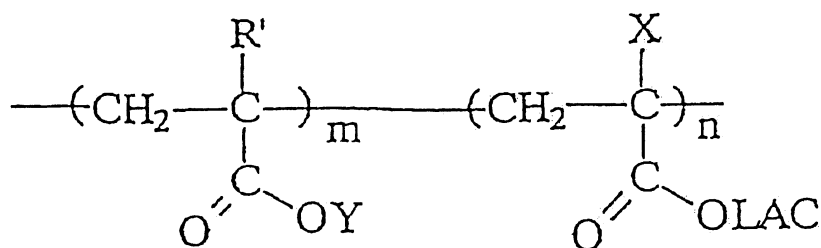
... (9)

在上述化學式裡，R'具有與通式(5)相同的定義。

這些聚合物可以與其它適當的單體單元合併以形成所需的共聚物或三元共聚物。

- 5 其次，本發明另一具體實施例將藉由主要含有(甲基)丙烯酸酯聚合物之酸敏感聚合物為例說明如下。

主要含有(甲基)丙烯酸酯聚合物之酸敏感聚合物的通式為：



... (10)

- 10 (甲基)丙烯酸酯三元共聚物可以以類似上述的方式表示。

上式中，R'是氫原子或視需要的取代基，例如鹵素，烷基和羥甲基。Y是視需要的取代基，例如烷基或脂環烴類，像是金剛烷基或原冰片烯基。

m和n是每個單體單元的莫耳比，而m+n=1。X和LAC

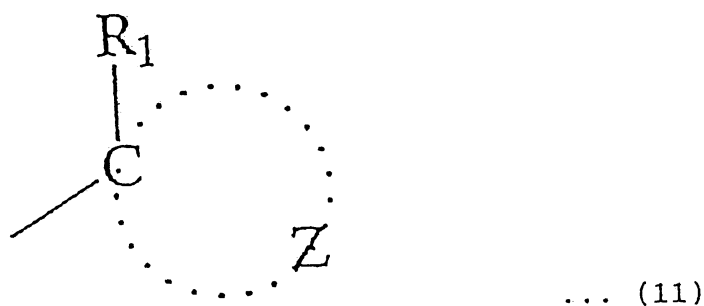
- 15 具有與通式(3)到(9)相同的取代基。

包含共聚物的這些和其他(甲基)丙烯酸酯聚合物可以藉由通常用於聚合物工業裡的聚合反應方法製備。舉例來

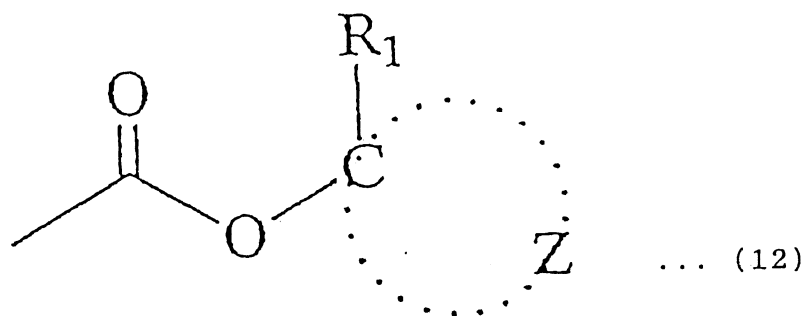
說，(甲基)丙烯酸酯聚合物可以在2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)作為自由基起始劑的存在下藉由加熱適當的單體組成物進行自由基聚合反應而得。由除了(甲基)丙烯酸酯聚合物以外之聚合物所組成的酸敏感聚合物也可以利用已知的方法

5 製造。

本發明人也已發現，如果光阻組成物裡的酸敏感聚合物採用共聚物的形式，較佳的是欲與其它單體單元聚合的單體單元具有不同於其它單體單元之保護基的羧基，如通式(10)所示。即，酸敏感共聚物可以具有除了含保護基之不同羧基的第二單體單元以外，還具有包含如通式(1)所示具保護基之羧基的第一單體單元作為內酯單元，而較佳是如此的組合。該不同保護基可以藉由所產生的酸脫去保護並較佳為：

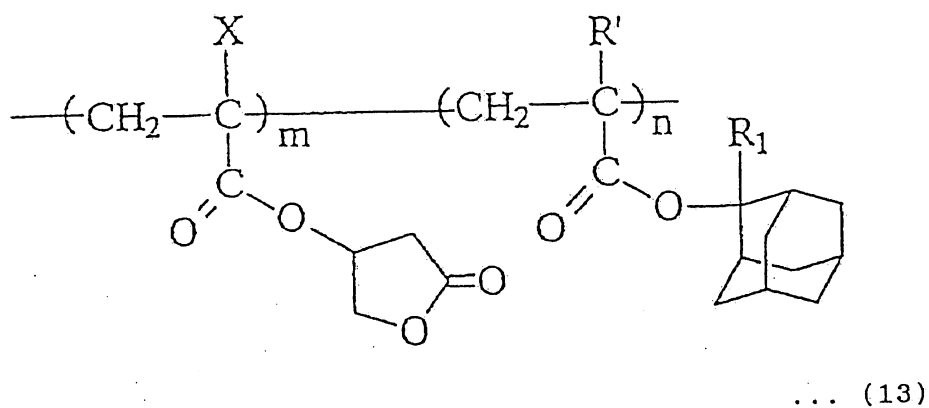


15 其中R₁是包含一到四個碳原子之直鏈或支鏈烷基，或該烷基的取代基。Z是與接到R₁之碳原子一起構成脂環烴基的原子團。具第二單體單元之保護基的羧基可以是視需要所用的形式，但是較佳具有下列通式：



其中 R_1 和 Z 具有與通式(11)相同的定義。

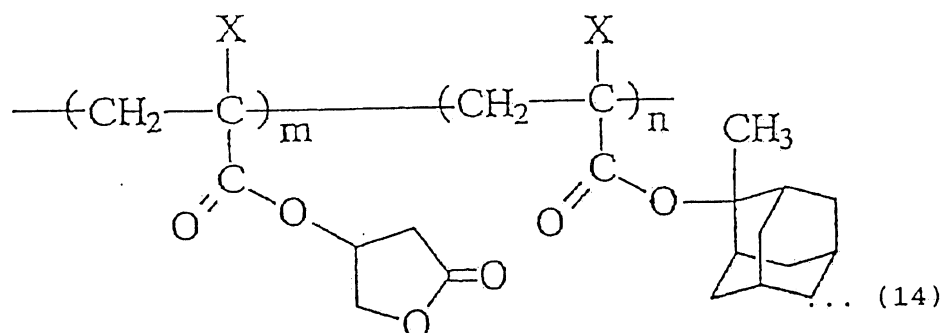
細言之，含有具第一和第二單體單元之保護基的羧基的酸敏感共聚物較佳為：



5

R' ， X ， m 和 n 與通式(10)的相同，而 R_1 與通式(11)的相同。接到 R_1 的多環基團是金剛烷基。接到主要鏈上之碳原子的 R' 和 X 可以相同或不同。 R' 及 X 較佳是氫原子或低碳數烷基，例如甲基。

10 酸敏感共聚物的較佳結構是下示的異丁烯酸 γ -丁內酯-3-基酯/異丁烯酸2-甲基-2-金剛烷基酯的共聚物：



其中X是甲基或氫原子，而且二個X可以相同或不同。m和n與通式(10)是相同的。

包含此等共聚物或含有不同多環及脂環酯之共聚物的
5 光阻組成物可以提供高抗乾蝕性(RIE光阻力)。如果要RIE
光阻力可比擬目前所用的酚醛清漆光阻材料，則最好共聚
物異丁烯酸2-甲基-2-金剛烷基酯的第二單體單元具有50莫
耳%含量。因為該共聚物沒有任何的芳環及在非常短波長
範圍裡有強吸收性的雙鍵，所以在例如ArF準分子雷射等非
10 常短波長(193毫微米)時透明度高。

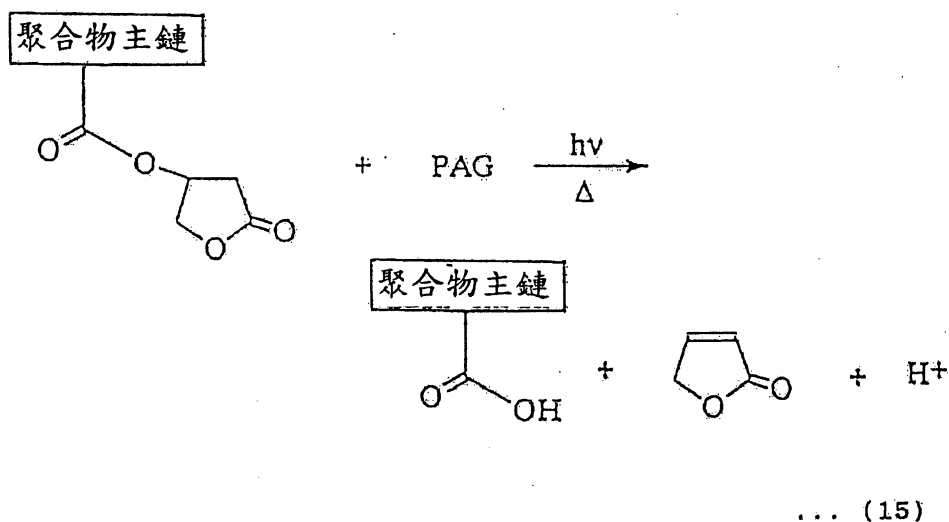
通常，第一單體單元異丁烯酸 γ -丁內酯-3-基酯(形成
如通式(14)所示的共聚物)的含量較佳為大約20到70莫耳
%。如果第一單體單元的含量小於20莫耳%，則難以形成精
細的圖案，然而如果大於70莫耳%，則樹脂本身變成容易
15 溶於鹼性顯影劑水溶液。較佳將異丁烯酸 γ -丁內酯-3-基酯
的含量設定為30到60莫耳%。

通式(13)及(14)所示之共聚物的化學放大機制係相同
於以通式(2)表示的單一組成物聚合物，併入第二單體單元
相似反應。以下說明共聚物化學擴大的機制。

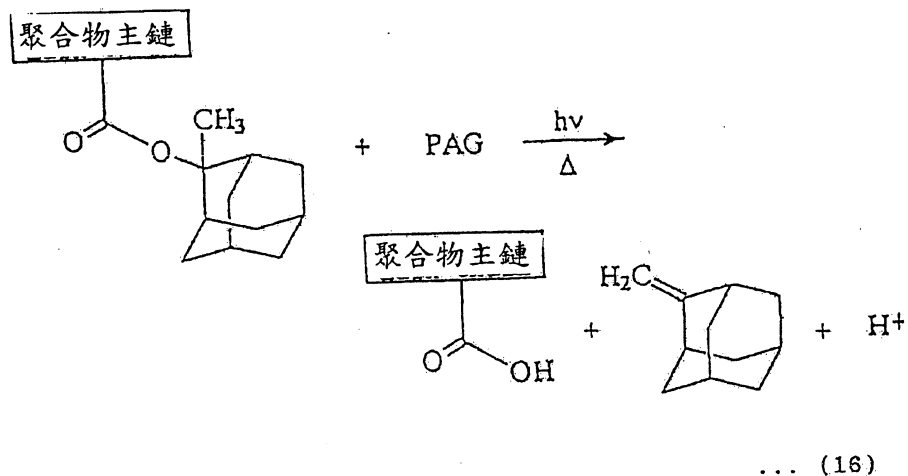
20 一般知道，丙烯酸或異丁烯酸的聚合物在深紫外線範

圍裡具有高透明度。舉例來說，一個以通式(14)給定之由異丁烯酸 γ -丁內酯-3-基酯和2-甲基-2-金剛烷基異丁烯酸酯所構成之共聚物的兩種形式的酯部分不包含在190到250毫微米時具強吸光係數的發色基。因此，合併適量光酸產生劑的共聚物可以提供甚至也能應用在此等短波長曝光下具有高敏感性的光阻材料。

使用由通式(14)所示之共聚物所組成之光阻材料以及連同光酸產生劑一起使用，係使得下列反應獨立發生或同時在已曝光區域裡發生。



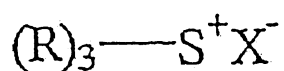
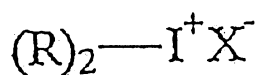
10



通式(13)及(14)所示之共聚物的每個單體單元的酯基包含容易在酸觸媒下加熱脫去保護的保護基。因為保護基脫去保護，所以質子酸再生，以致於可以達到高敏感度。在保護基脫去保護之後產生羧酸。因此，光阻薄膜的曝光區變成可溶於鹼性水溶液，而且薄膜可以利用鹼性水溶液顯影。所得的光阻圖案係為具溶解且去除之曝光區的正型圖案。該情況裡，因為圖案係利用聚合物極性改變而形成，所以可以形成沒有膨漲的圖案。

光酸產生劑係在放射線，例如紫外線，遠紫外線，真空紫外線，電子束和X光照射下產生質子酸。舉例來說，具體實施例的光酸產生劑可以使用下列材料。

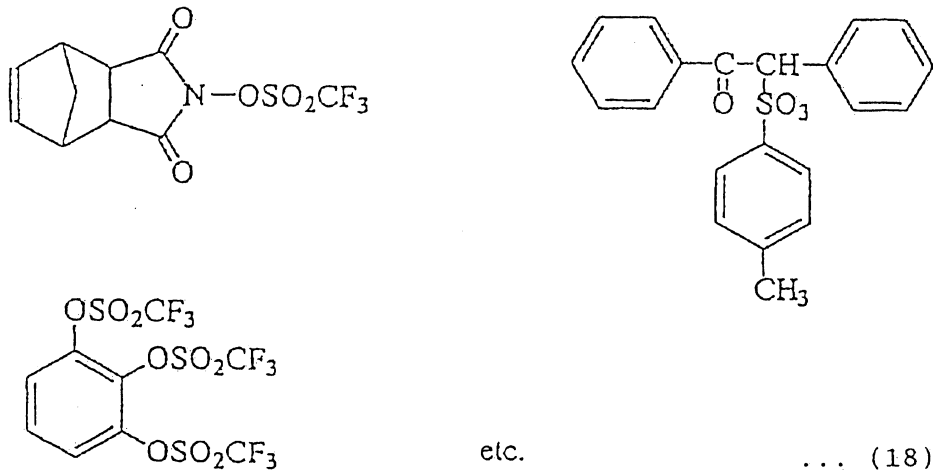
(1) 鎘鹽



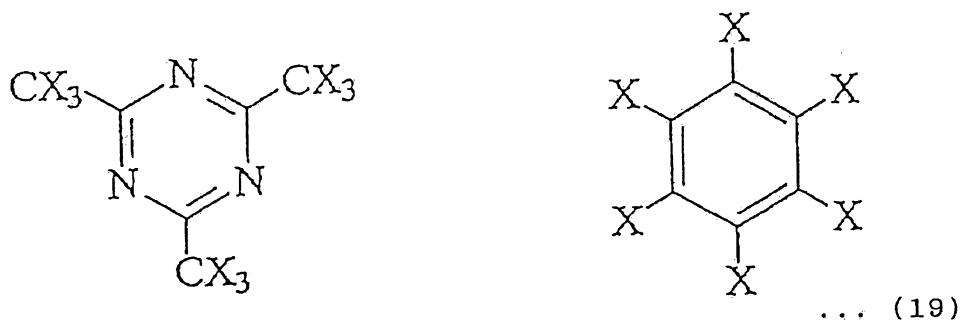
... (17)

其中R是芳基，脂環烴基，或其經取代的基團。舉例來說，X是BF₄，PF₆，AsF₆，SbF₆，CF₃SO₃或ClO₄。

(2) 磺酸酯



(3) 鹵化物



其中X例如是Cl或Br。

- 5 具體實施例的光阻組成物可以包含所需數量的這些光酸產生劑每一種。根據本發明人所知，光酸產生劑的數量較佳為聚合物總重量的0.1到50重量%。如果光酸產生劑的含量大於50重量%，則光被過度地吸收而且圖案成形變成很困難。光酸產生劑的數量較佳為聚合物總重量的1到15重
- 10 量%。較佳地，聚合物和光酸產生劑的結構以及光酸產生劑的用量選擇至光阻薄膜裡曝光波長時得吸光率變成1.6或更小。如果使用紫外線，特別是非常短波長的紫外線，則最好波長180到300毫微米之光的吸光率變成1.6或更低。該具體實施例的光阻組成物藉由在適當有機溶劑裡溶解酸

敏感聚合物和光酸產生劑而獲得被用做光阻溶液。推薦當
做製備光阻溶液所適用的有機溶劑是乳酸乙酯，甲基戊基
酮，丙酸甲基-3-甲氧酯，丙酸乙基-3-乙氧酯，醋酸丙二醇
單甲醚酯，及相似物，雖然那些材料不只限這些。這些溶
5 劑可以單獨使用，或必要時，以二種或二種以上混合使用。
溶劑的用量不特別限制，但是使用足以獲得適用於塗覆，
例如旋轉塗覆之黏度以及足以獲得所需光阻薄膜厚度的數
量。

光阻溶液在必要時可以加入除了上述溶劑（主要溶劑）
10 之外的輔助溶劑。雖然加入的輔助溶劑不是必需的，如果
溶液的溶解度和塗覆均勻度高，但是如果使用低溶解度的
溶液或無法獲得均勻的塗層，則輔助溶劑是有用的。通常，
輔助溶劑的加入數量較佳為相對於主要溶劑的1到30重量
%，或更佳為10到20重量%。例如乙酸丁酯，g-丁內酯,和丙
15 二醇單甲醚等輔助溶劑是有用的。

光阻圖案，特別是正型的光阻圖案，可以藉由使用上
述的光阻組成物形成在基材上。通常光阻圖案以下列方式
形成。

首先，將光阻組成物塗在基材上以形成光阻薄膜。該
20 基材是半導體裝置或其它裝置所用的一般基材而且可以是
矽基材，玻璃基材，非磁性陶瓷基材或相似物。基材的表
面上必要時可以形成一層薄膜，例如氧化矽薄膜，配線金
屬薄膜，界層絕緣薄膜和磁性薄膜。基材上可形成各種不
同類型的配線層，電路或相似物。基材可以藉由眾所週知

的方式進行疏水性程序，以提升光阻薄膜的黏度。適當的疏水處理試劑可以是1,1,1,3,3,3-六甲基二矽氮烷(HMDS)。光阻薄膜可以藉由在基材上塗上光阻溶液而形成。有許多塗覆光阻溶液的已知方法，例如旋轉塗覆，滾塗，浸塗，
5 和噴塗。這些方法中，以旋轉塗料最有用。推薦光阻薄膜的厚度大約0.1到200微米。就KrF或ArF準分子雷射照射的情況而言，推薦0.1到1.5微米。光阻薄膜的厚度可以根據光阻薄膜的應用領域而改變。

塗在基材上的光阻薄膜較佳在溫度大約60到180°C熱
10 處理大約30到120秒(預烤)。該預烤步驟可以藉由使用一般用於光阻處理之加熱裝置進行。適當的加熱裝置可以是熱板，紅外線加熱烤箱，微波加熱烤箱，和相似裝置。

然後，光阻薄膜在預烤之後選擇地曝露在曝照系統裡。適當的曝照系統可以是市售可得的紫外線(遠紫外線，
15 深紫外線)曝照系統，X光曝照系統，電子束曝照系統和相似系統。曝照條件較佳分別針對每個系統設定。該具體實施例裡，準分子雷射(波長248毫微米的KrF雷射，波長193毫微米的ArF雷射)作為曝照光。在本專利說明書裡，曝照光包括以曝照系統使用的放射線。

20 然後，光阻薄膜在照光之後進行後曝照烘烤(PEB)以在酸觸媒之下刺激保護基的脫保護反應。該PEB可以利用類似預烤的方式進行。舉例來說，在大約60到180°C的烘烤溫度下進行大約30到120秒。這些烘烤條件較佳根據圖案大小，外觀和相似條件控制。

將PEB之後的光阻薄膜放在鹼性水溶液裡顯影。對於該顯影步驟而言，可以使用一般的顯影單元，例如旋轉顯影劑，浸漬顯影劑和噴沫顯影劑。可用來當作顯影劑的鹼性水溶液可為週期表I族級II族之金屬，典型為氫氧化鉀的氫氧化物水溶液，或沒有金屬離子的水溶液，例如氫氧化四烷基銨。氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液作為顯影劑更佳。為了要改良顯影功效，可以使用例如表面活性劑等添加劑。藉由該顯影步驟，光阻薄膜光阻薄膜的曝光區溶解且去除而只留下視為光阻圖案之未曝光區在基材上。

10 【實施方式】

以下將描述酸敏感聚合物之合成的特定具體實施例，光阻組成物的製備，及光阻圖案的形成。下列具體實施例係用來說明本發明而非限制本發明的範圍。

首先描述異丁烯酸 γ -丁內酯-3-基酯的合成方法。將點滴漏斗，氯化鈣管和氮進料管接到200毫升充份乾燥的三頸細頸瓶，並將氮導入反應系統。將80毫升無水二氯甲烷，8.0克(78.4毫莫耳)3-羥基- γ -丁內酯，9.84克無水三乙基胺，和10毫克N,N-二甲基胺基吡啶加入細頸瓶並在-30°C氮大氣裡以塗上一層鐵弗龍的攪拌棒攪拌。將8.2克氯化異丁醯注入點滴漏斗並逐滴加入一小時，反應溶液的溫度小心地維持在-30°C。

其後，將溶液在-30°C攪拌一小時，然後在室溫下攪拌一小時。將反應溶液轉移到300毫升的分離漏斗，以100毫升水沖洗，然後以食鹽水沖洗。水層以二氯乙烷萃取三次，

並加到有機層。將所收集到的有機層以無水硫酸鈉乾燥，再將經乾燥的有機層經由過濾紙過濾。將經過濾之溶液的溶劑在真空下蒸發。將所得的棕色油純化，獲得淡黃色的異丁烯酸 γ -丁內酯-3-基酯。

- 5 產物的產率為7.34克(55%)。產物以質子NMR分析，結果如下。參數s代表單條而d代表雙條。

^1H NMR(CDCl_3 , δ , J(赫茲)): 1.95(3H,s), 2.67(1H,d,J=19), 2.90(1H,dd,J=19.7), 4.19(1H,d,J=11), 4.55(1H,dd,J=11,4.5), 5.50(1H,dd,J=6.5,7.5), 5.67(1H,s), 6.15(1H,s)。

- 10 以下係描述異丁烯酸 γ -丁內酯-3-基酯和丙烯酸2-甲基-2-金剛烷基甲酯之共聚物的合成方法。

- 將5.0克(29.4毫莫耳)異丁烯酸 γ -丁內酯-3-基酯，5.55克(24.05毫莫耳)丙烯酸2-甲基-2-金剛烷基甲酯，17.8毫升二氧六環和1.31克(8毫莫耳)AIBN加入100毫升細頸瓶，並且以塗上一層鐵弗龍的攪拌棒於70°C氮氣下攪拌8小時。反應溶液以四氫呋喃(THF)稀釋並且滴入1升含有少量對苯二酚的甲醇內，並將沈澱物以玻璃過濾器過濾。將沈澱物在0.1毫米汞柱和45°C的條件下乾燥16小時。將所得的白色粉末再一次以THF溶解。重複該沈澱作用和乾燥操作兩次，
- 15 以獲得白色的樹脂粉末。從質子NMR分析，確認所得的樹脂粉末是具有內酯:金剛烷基=46:54的共聚物。共聚物的透射比在波長248毫微米時為96%，在193毫微米時為64%(石英基材上薄膜厚度1微米)。
- 20

重量是9.07克(86%)。重量-平均分子量是29300(以標準

聚苯乙烯計算)而分散度是2.56。紅外線分光光度計(IR分光光度計)的結果如下。

IR(KRS-5，公分⁻¹)：2914,1793,1724,1250,1147,1101。

以下描述藉由使用KrF準分子雷射形成光阻圖案的方法。

將依上述方法合成的異丁烯酸 γ -丁內酯-3-基酯和異丁烯酸2-甲基-2-金剛烷基酯的共聚物溶解在醋酸丙二醇單甲醚酯(PGMEA)，獲得15重量%溶液。將8重量% γ -丁內酯的輔助溶劑也加入該溶液。該溶液以2重量%三氟甲烷磺酸三苯基磺鎢充份溶解，獲得光阻溶液。該光阻溶液以0.2微米厚的鐵弗龍膜過濾器過濾，在矽基材上懸轉噴覆，以六甲基二矽氮烷(HMDS)進行HMDS程序。將基材在130°C預烤60秒，以形成0.7微米厚的光阻薄膜。將該光阻薄膜照射KrF準分子雷射階梯式放射器(stepper)(NA(以數字表示的孔)=0.45)，在110°C預烤60秒，以2.38%TMAH顯影劑顯影並以去離子水沖洗。以25.0毫焦/平方公分的曝光劑量，獲得0.25微米線條間隔的圖案。

以下描述藉由使用ArF準分子雷射形成光阻圖案的方法。

將以藉由使用KrF準分子雷射形成光阻圖案的方法相同方式製得的光阻溶液塗在矽基材上，進行HMDS程序，以形成0.5微米厚的光阻薄膜。將該光阻薄膜以ArF準分子雷射顯色器(NA=0.55)曝照，在110°C預烤60秒，以2.38%TMAH顯影劑顯影，並用去離子水沖洗。以13.2毫焦/

平方公分的曝光劑量，獲得0.18微米線條間隔的圖案。

以下描述藉由使用另一種光酸產生劑形成光阻圖案的方法。

- 將異丁烯酸 γ -丁內酯-3-基酯和異丁烯酸2-甲基-2-金剛烷基酯的共聚物溶解在PGMEA，獲得15重量%溶液。光阻溶液係藉由將2重量%三氟甲烷磺酸二苯基碘鎗加入樹脂而得。將該光阻溶液塗在矽基材上，進行HMDS程序，在120°C預烤60秒，以形成0.5微米厚的光阻薄膜。將該光阻薄膜以ArF準分子雷射顯色器曝照，在110°C預烤60秒，以2.38%TMAH顯影劑顯影，並用去離子水沖洗。以11.2毫焦/平方公分的曝光劑量，獲得0.18微米線條間隔的圖案。
- 以下描述使用異丁烯酸原冰片烯酯取代使用上述具體實施例之異丁烯酸2-甲基-2-金剛烷基酯的例子。首先，先描述異丁烯酸 γ -丁內酯-3-基酯和異丁烯酸原冰片烯酯之聚合物的合成方法。

- 5.0克(29.4毫莫耳)異丁烯酸 γ -丁內酯-3-基酯，5.76克(29.4毫莫耳)異丁烯酸原冰片烯酯，19.6毫升二氧六環和1.44克(8.8毫莫耳)AIBN加入在100毫升的細頸瓶，並且以塗上一層鐵弗龍的攪拌棒70°C氮氣下攪拌8小時。反應溶液以THF稀釋並且滴入1升含有少量對苯二酚的甲醇內，並將沈澱物以玻璃過濾器過濾。將沈澱物在0.1毫米汞柱和45°C的條件下乾燥16小時。將所得的白色粉末再一次以THF溶解。重複該沈澱作用和乾燥操作兩次，以獲得白色的樹脂粉末。從質子NMR分析，確認所得的樹脂粉末具有內酯：

原冰片烯基=49:51的共聚物。共聚物的透射比在波長248毫微米時為96%，在193毫微米時為67%(石英基材上薄膜厚度1微米)。

重量是8.61克(80%)。重量-平均分子量是29317600(以標準聚苯乙烯計算)而分散度是1.76。IR分光光度計的結果如下。

IR(KRS-5，公分⁻¹)：2961,1792,1726,1250,1147,1101。

將以上述方法合成的異丁烯酸 γ -丁內酯-3-基酯和和異丁烯酸原冰片烯酯之聚合物溶解在PGMEA，獲得15重量%溶液。光阻溶液係藉由將2重量%三氟甲烷磺酸二苯基碘鎰加入樹脂而得。將該光阻溶液塗在矽基材上，進行HMDS程序，在120°C預烤60秒，以形成0.5微米厚的光阻薄膜。將該光阻薄膜以ArF準分子雷射顯色器曝照，在110°C預烤60秒，以2.38%TMAH顯影劑顯影，並用去離子水沖洗。以12.2毫焦/平方公分的曝光劑量，獲得0.18微米線條間隔的圖案。以下描述乾蝕刻光阻力。

藉由塗覆包含異丁烯酸 γ -丁內酯-3-基酯和異丁烯酸2-甲基-2-金剛烷基酯之共聚物的內酯/金剛烷基光阻溶液，及包含異丁烯酸 γ -丁內酯-3-基酯和異丁烯酸原冰片烯基酯之共聚物的內酯/原冰片烯基光阻溶液，而在矽基材上形成1微米厚的光阻薄膜。為比較起見，將Nagase正型光阻薄膜NPR-820(Nagase工業公司製造)作為一個市售可得的酚醛清漆光阻膜，而也形成聚甲基異丁烯酸酯(PMMA)的薄膜。蝕刻係以平行板型反應性離子蝕刻(RIE)系統在微波功

率200瓦，壓力0.02托耳，CF₄氣體流率100sccm的條件下進行。測量蝕刻5分鐘後每個光阻薄膜減少的厚度數量。測量的結果示於下表。

	光阻膜	蝕刻速率(毫微米/分鐘)
5	NPR-820	53.0
	PMMA	80.5
	內酯/金剛烷基	60.9
	內酯/原冰片烯	69.0

從上述結果可知，本具體實施例之光阻薄膜的抗蝕刻性可與為一種酚醛清漆光阻膜的NPR-820相比擬。內酯/金鋼烷基光阻薄膜特別顯示抗蝕性大體上與NPR-820相同。確定的是，該具體實施例的光阻薄膜優於PMMA。

上述之具體實施例係用來詳細說明本發明之目的、特徵及功效，對於熟悉該項技藝人士而言，可能根據上述說明而對該具體實施例作部分變更或修改，卻不脫離出本發明之精神範疇，因此，本發明之專利範圍僅由附錄之申請專利範圍加以說明之。

【圖式簡單說明】

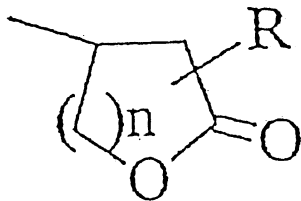
無

20 【圖式之主要元件代表符號表】

無

伍、中文發明摘要：

一種光阻組成物，其包括一聚合物，該聚合物在一單體單元之一支鏈處含有一個具一保護基團之羧基基團，該聚合物不溶解於鹼性水溶液，而在該羧基的保護基團從支鏈被移除時變成可溶於鹼性水溶液，該羧基基團的保護基團如下式所示：

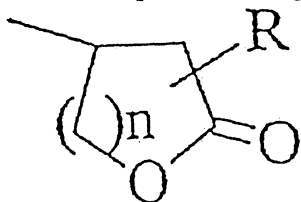


... (1)

其中R是一氫原子或一單鍵烴類，n是一個1到4之整數，且R係接到一除了酯鍵結的位置以外的位置。

陸、英文發明摘要：

A resist composition comprising has a polymer containing a carboxyl group with a protective group at a side chain of a monomer unit, the polymer being insoluble to basic aqueous solution and becoming soluble to basic aqueous solution when the protective group of the carboxyl group is eliminated from the side chain, the protective group of the carboxyl group being represented by:



... (1)

where R is a hydrogen atom or a single-bonded hydrocarbon group, n is an integer 1 to 4, and R is bonded to a position other than the ester bonded position.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（無）圖。

(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



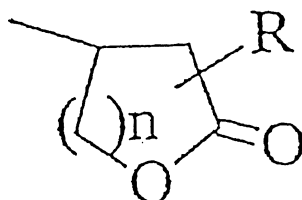
拾、申請專利範圍：

第92126682號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：93年6月

1. 一種光阻組成物，其包含：

- 5 一聚合物，其在一單體單元之一支鏈處含有一個具一保護基團之羧基基團，該聚合物不溶解於鹼性水溶液，而在該羧基的保護基團從支鏈被移除時變成可溶於鹼性水溶液，該羧基基團的保護基團如下式所示：



... (1)

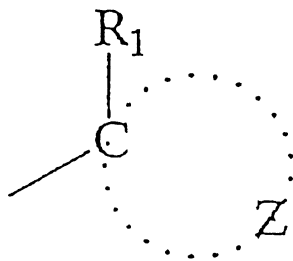
- 10 其中R是一氫原子或一單鍵烴類，n是一個1到4之整數，且R係接到一除了酯鍵結的位置以外的位置，其中該鍵結位置並未為一取代基所取代；

- 但是該保護基團的R非選自於一由烷基、烷氧基或一烷氧基羰基基團所組成之群組，或當n為1時，R非為氫；或欲
15 聚合之聚合物的單體單元非選自於由下述單體單元所組成之群組：丙烯酸聚合物單體單元、異丁烯酸酯聚合物單體單元、乙烯酚聚合物單體單元、經N-取代的馬來醯亞胺聚合物單體單元、及苯乙烯聚合物，或其中欲進一步聚合之聚合物的單體單元非為一具有一含有一聚環及脂環烴單元
20 之酯基基團的單體單元。

2. 如申請專利範圍第1項之光阻組成物，其更包含至少一種溶劑，該溶劑係選自於由乳酸乙酯、甲戊酮、丙酸甲基-3-甲

氧酯、丙酸乙基-3-乙氧酯及醋酸丙二醇單甲醚酯所組成之群組。

3. 如申請專利範圍第2項之光阻組成物，其更包含至少一種溶劑，該溶劑係選自於由醋酸丁酯、 γ -丁內酯及丙二醇甲基醚所組成之群組。
4. 如申請專利範圍第1項之光阻組成物，其更包含一照光即緩慢地產生酸的光酸產生劑。
5. 如申請專利範圍第1項之光阻組成物，其中該光阻組成物在一波長範圍為180至300毫微米之深紫外線的吸光率為1.6或更小。
6. 如申請專利範圍第4項之光阻組成物，其中欲聚合之聚合物的單體單元在一單體單元支鏈處具有一羧基基團，該羧基基團含有另一保護基團及能夠藉由一以光酸產生劑產生之酸的反應來移除，該另一保護基團以下式代表：

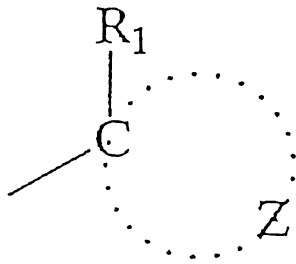


... (11)

其中R₁是一含有一到四個碳原子之一直鏈或支鏈之烷基，或一烷基的取代基，以及Z一是與接到R₁之碳原子一起構成一脂環烴基基團的原子團。

7. 如申請專利範圍第5項之光阻組成物，其中欲聚合之聚合物的單體單元在一單體單元支鏈處具有一羧基基團，該羧基基團含有另一保護基團及能夠藉由一以光酸產生劑產生之

酸的反應來移除，該另一保護基團以下式代表：

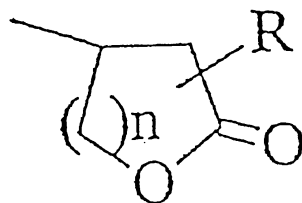


... (11)

其中R₁是含有一到四個碳原子之直鏈或支鏈烷基，或該一
 5 烷基的取代基，以及Z是與接到R₁之碳原子一起構成一脂環
 烴基基團的原子團。

8. 一種形成光阻圖案之方法，其包含下列步驟：

將一光阻組成物施加於一基材上以形成一光阻薄膜，
 該光阻組成物包含：含有在一單體單元支鏈具一保護基團
 之羧基基團的聚合物、該聚合物不溶解於鹼性水溶液，而
 10 且當該之羧基基團的該保護基團從該支鏈被移除時，該聚
 合物變成可溶於鹼性水溶液，該羧基基團的該保護基團如
 下式所示：



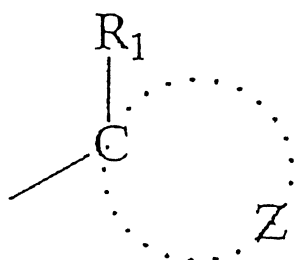
... (1)

其中R是一氫原子或單鍵結的烴基基團，n是一個1到4之整
 15 數，及R係接到一除了酯鍵結的位置以外的位置；以及一照
 光即緩慢地產生酸的光酸產生劑；

任擇地以能夠使光酸產生劑分解的光曝照該光阻薄
 膜；

及以一鹼性水溶液顯影經曝光的光阻薄膜；

但是該光阻組成物在一波長180到300毫微米之深紫外線範圍的吸光率大於1.6，或欲聚合之聚合物的單體單元在一單體單元支鏈處具有一羧基基團，該羧基基團不含有如下所示之另一能夠藉由以光酸產生劑產生之酸的反應來消除的

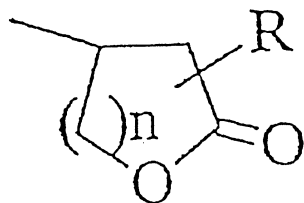


5 保護基團： ... (11)

其中R₁是一含有一到四個碳原子之一直鏈或支鏈之烷基，或一烷基的取代基，以及Z一是與接到R₁之碳原子一起構成一脂環烴基基團的原子團。

9. 一種光阻組成物，其包含：

10 一聚合物，其在一單體單元之一支鏈處含有一個具一保護基團之羧基基團，該聚合物不溶解於鹼性水溶液，而在該羧基的保護基團從支鏈被移除時變成可溶於鹼性水溶液，該羧基基團的保護基團如下式所示：



... (1)

15 其中R是一氫原子或一單鍵烴類，n是一個1到4之整數，且R係接到一除了酯鍵結的位置以外的位置，其中該鍵結位置並未為一取代基所取代；

其中該保護基團的R係選自於一由烷基、烷氧基或烷氧

基羰基基團所組成之群組，或當 n 為1時， R 為氫；以及

其中欲聚合之聚合物的單體單元係選自於由下述單體單元所組成之群組：丙烯酸聚合物單體單元、異丁烯酸酯聚合物單體單元、乙烯酚聚合物單體單元、經 N -取代的馬來醯亞胺聚合物單體單元、及苯乙烯聚合物，或其中欲進一步聚合之聚合物的單體單元為一具有一含有一聚環及脂環烴單元之酯基基團的單體單元。