

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：91105986

※申請日期：91.3.27

※IPC 分類：G03F 7/39

壹、發明名稱：(中文/英文)

化學放大型正向阻劑組成物

CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE POSITIVE RESIST COMPOSITION

貳、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1.住友化學工業股份有限公司 / SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LTD.

2.市村國宏 / ICHIMURA, KUNIHIRO

代表人：(中文/英文) 米倉弘昌 / YONEKURA, HIROMASA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1.日本國大阪府中央區北濱 4 丁目 5 番 33 號

5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku, Osaka, JAPAN

2.日本國神奈川縣橫濱市綠區霧之丘 2-13-7

2-13-7, Kirigaoka, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa, JAPAN

國籍：(中文/英文) 日本國

參、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1.市村國宏 / ICHIMURA, KUNIHIRO

2.奧平次男 / OKUDAIRA, TSUGIO

3.末次益實(末次益実) / SUETSUGU, MASUMI

4.上谷保則 / UETANI, YASUNORI

5.難波克彥 / NAMBA, KATSUHIKO

住居所地址：(中文/英文)

1.日本國神奈川縣橫濱市綠區霧之丘 2-13-7

2-13-7, Kirigaoka, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa, JAPAN

2.日本國東京都港區西新橋 2-39-8 日本科美克斯有限公司內

c/o Japan Kemix Co., Ltd., 2-39-8, Nishishinbashi, Minato-ku, Tokyo, JAPAN

3.日本國大阪府豐中市本町 4-2-35

4-2-35, Hon-machi, Toyonaka-shi, Osaka, JAPAN

4. 日本國大阪府豊中市曾根東町 2-10-5-202

2-10-5-202, Sonehigashi-machi, Toyonaka-shi, Osaka, JAPAN

5. 日本國大阪府枚方市香里之丘 8 丁目 30-231

8-30-231, Kourigaoka, Hirakata-shi, Osaka, JAPAN

國 籍：(中文/英文) 1.2.3.4.5 日本國 / JAPAN

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. 日本國 2001年3月28日 特願 2001-092325(主張優先權)

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

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於半導體精密製程之化學放大型正向阻劑組成物。

近年來，隨者積體電路的高度集積化，對於以次微米等級所形成具有高精確性細微圖樣的需求逐漸增加。在這樣的環境下，由於準分子雷射微影術可製成 64M DRAM 以及 1G DRAM，已受到注目。利用酸催化劑化學放大效果的化學放大型阻劑已被採用為此種準分子雷射微影術製程所適用之阻劑。化學放大型阻劑中，曝光於輻射下經輻射曝光部分之酸產生劑所產生之酸，可作為後續熱處理(曝光後烘烤，後文縮寫為"PEB")所引起之反應中的催化劑，以改變經曝光照射部分在鹼性顯影劑中的溶解度，以提供正向或負向圖案。

由於此種阻劑需要展現出高解析度，用於該阻劑之組成物在該曝光波長下典型地具有高透明度。典型地用於 KrF 準分子雷射微影之阻劑係以聚(對-羥苯乙烯)為主的樹脂，其中，酚羥基團部分係由因酸之作用而可斷裂之基團所保護。然而，將此種具有高透明度之阻劑應用於基板，在阻劑及基板之交界面仍存有缺乏低反射比的問題，導致阻劑層中駐波的產生，阻劑層所形成之細微圖案之側壁具有波狀形式。由於該種細微圖案之側壁形式會影響細微製程之精確性，因此，需要使該種側壁均勻地形成。

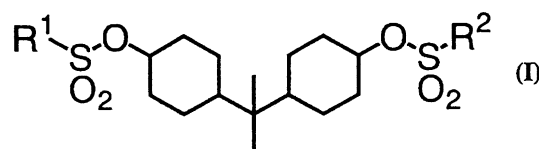
本發明之一目的係提供一種化學放大型正向阻劑組成

物，該組成物可使阻劑圖案在其側壁不會變形且平坦性良好，同時感光度與解析度方面均優異，亦適合用於使用準分子雷射光(例如，KrF)之微影術。

### 【發明內容】

本發明人為達成上述目的進行廣泛地研究，發現將特定化合物與含有在鹼性介質中變成可溶之樹脂及酸產生劑之正向阻劑組成物混合，可達成優異之性能。本發明人係基於該發現以及廣泛地研究而完成本發明。

具體而言，本發明提供一種化學放大型正向阻劑組成物，該組成物包括樹脂，該樹脂具有衍生自對-羥苯乙烯之聚合單位及具有對酸不穩定之基團的聚合單位，該樹脂本身不溶或難溶於鹼性介質，藉由所產生之酸的作用使酸不穩定基團斷裂後變成鹼可溶(該樹脂於後文有時稱為"可變為鹼可溶之樹脂")；酸產生劑；以及至少一種選自下式(I)所示之化合物：



式中， $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 分別獨立地表示具有1至15個碳原子之烷基、具有1至8個碳原子其中至少3個氫原子係經氟原子取代之烷基、或具有6至10個碳原子之芳基。

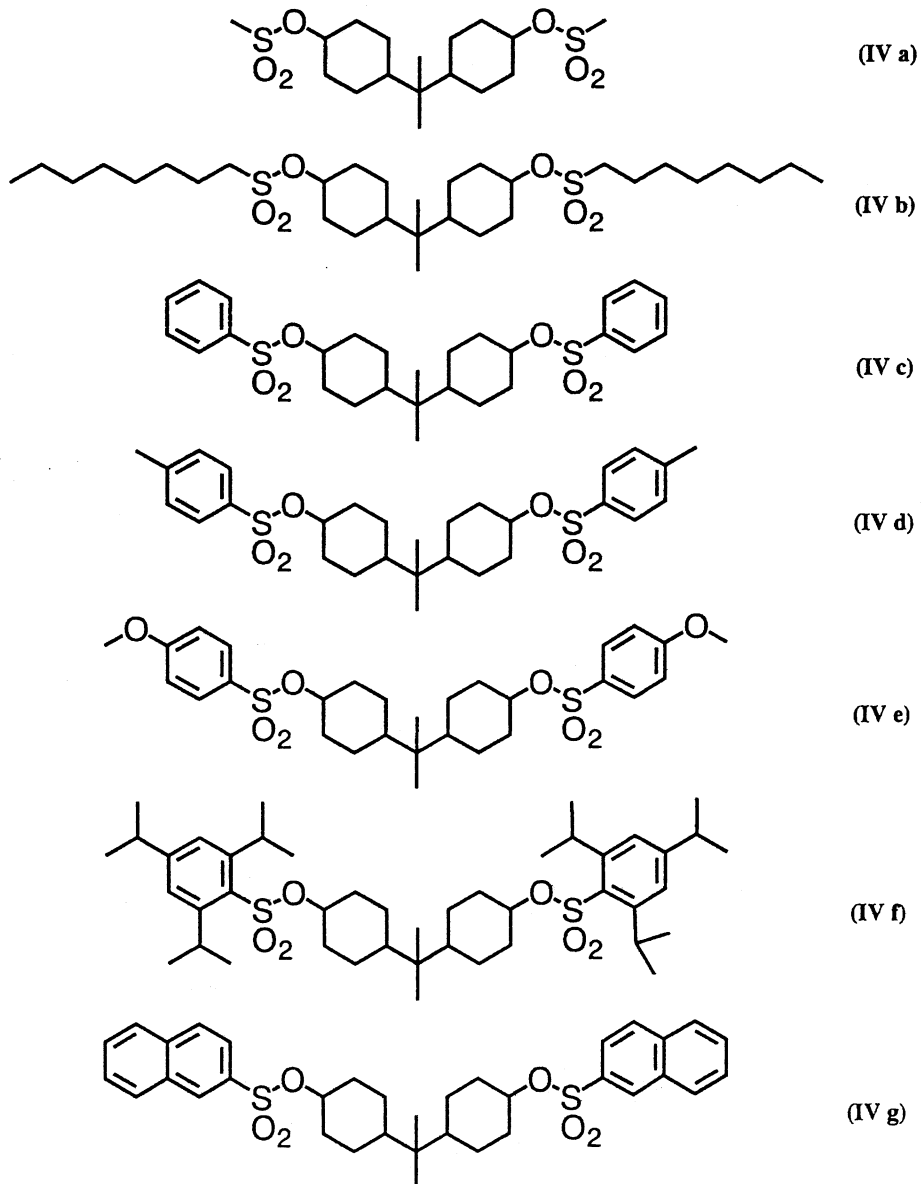
### 【實施方式】

本發明之組成物其特徵在於含有可變成鹼可溶之樹脂、輻射感應之酸產生劑、及至少一種上述式(I)所示之

化合物。上述式(I)所示之化合物可單獨使用或將二或多  
種組合使用。本發明之組成物係藉由使用不會損害感光度  
及解析度之特定化合物，達成改善圖案形狀及平坦度之效  
果。

式(I)中， $R^1$ 及 $R^2$ 分別獨立地表示具有1至15個碳  
原子之烷基、具有1至8個碳原子而其中至少3個氫原子  
係經氟原子取代之烷基、或具有6至10個碳原子之芳基。

式(I)所示之化合物的特定實例包含下列化合物：



本發明之化學放大型阻劑組成物除含有至少一種式(I)所示之化合物外，亦包括作為黏著成分，可變為鹼可溶之樹脂，以及作為輻射感應成分，經照射即可產生酸之活性化合物。其係利用位於經曝光照射部分之照光感應成分所產生的酸催化作用。一般而言，化學放大型正向阻劑中，於經輻射光曝光部分所產生之酸係經後續之熱處理(曝光後烘烤)而擴散，進而在樹脂等中造成保護基團之斷裂而再度產生酸，使經曝光照射部分成為鹼可溶。本發明中用作為黏著成分之樹脂為具有可藉由酸而斷裂之保護基團的黏著樹脂，其本身一開始係不溶或難溶於鹼性介質，但經由酸之作用使該保護基團斷裂後變成鹼可溶。

該具有可藉由酸之作用而斷裂之保護基團的樹脂，其本身一開始係不溶或難溶於鹼性介質，但經由酸之作用使該保護基團斷裂後變成鹼可溶的，其實例可為：聚乙烯基酚樹脂；聚異丙烯基酚樹脂；聚乙烯基酚樹脂或聚異丙烯基酚樹脂之羥基部分經轉變而形成烷基醚之樹脂；將可經由酸之作用而斷裂之保護基團導入具有酚主幹之樹脂(例如，乙烯基酚或異丙烯基酚與其他未飽和聚合物之共聚物)所製備的樹脂；將可經由酸之作用而斷裂之保護基團導入鹼可溶之樹脂(例如，具有(甲基)丙烯酸主幹者等)所製備的樹脂。

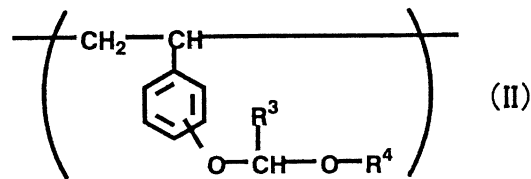
對鹼性顯影劑具有溶解抑制力但對酸不穩定之基團的實例包含：藉由其四級碳原子鍵結至氧原子之基團，例如第三丁基、第三丁氧羰基或第三丁氧羰甲基；縮醛基團，

例如四氫-2-吡喃基、四氫-2-呋喃基、1-乙氧乙基、1-(2-甲基丙氧基)乙基、1-(2-甲氧乙氧基)乙基、1-(2-乙醯氧乙氧基)乙基、1-{2-(1-金剛烷氧基)乙氧基}乙基或1-{2-(1-金剛烷羰氧基)乙氧基}乙基；或非芳香族環狀化合物之殘基，例如3-氧環己基、4-甲基四氫-2-吡喃酮-4-基(衍生自甲羥戊酸內酯)、2-甲基-2-金剛烷基或2-乙基-2-金剛烷基。

上述所揭示之基團可對酚羥基或羧基之氫進行取代。

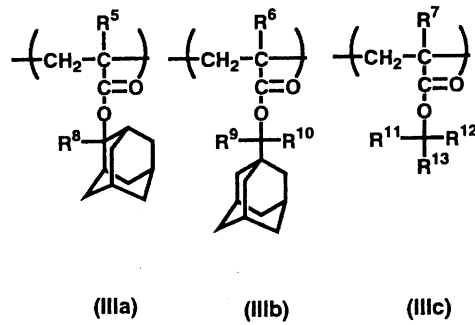
藉由使用已知用以導入保護基之酯化反應可將保護基導入具有酚羥基或羧基之鹼可溶樹脂。另一方面，使用具有該基團作為單體之未飽和化合物，經由共聚合反應亦可獲得該樹脂。

具有對酸不穩定基團之聚合單位的較佳實例，包含下式(II)所示之聚合單位：



式中， $\text{R}^3$  表示具有 1 至 4 個碳原子之烷基； $\text{R}^4$  表示具有 1 至 6 個碳原子之烷基，或具有 5 至 7 個碳原子之環烷基；或  $\text{R}^3$  與  $\text{R}^4$  結合形成四伸甲基鏈。

再者，具有對酸不穩定基團之聚合單位的實例，包含下式(III a)、(III b)及(III c)之一所示之聚合單位：



式中，R<sup>5</sup> 至 R<sup>7</sup> 分別獨立地表示氫原子或甲基；及 R<sup>8</sup> 至 R<sup>13</sup> 分別獨立地表示具有 1 至 8 個碳原子之烷基。

本發明之另一成分酸產生劑係一種可經分解而產生酸的化合物，其分解係藉由將輻射施加於該物質本身，或施加於含有該物質之阻劑組成物。

此種輻射感應之酸產生劑，例如包含鎘鹽化合物、有機鹵化烷基三吡啶型、二硼化合物、具有重氮甲烷磺醯基主幹之化合物、磺酸鹽化合物等。

其具體實例包含：

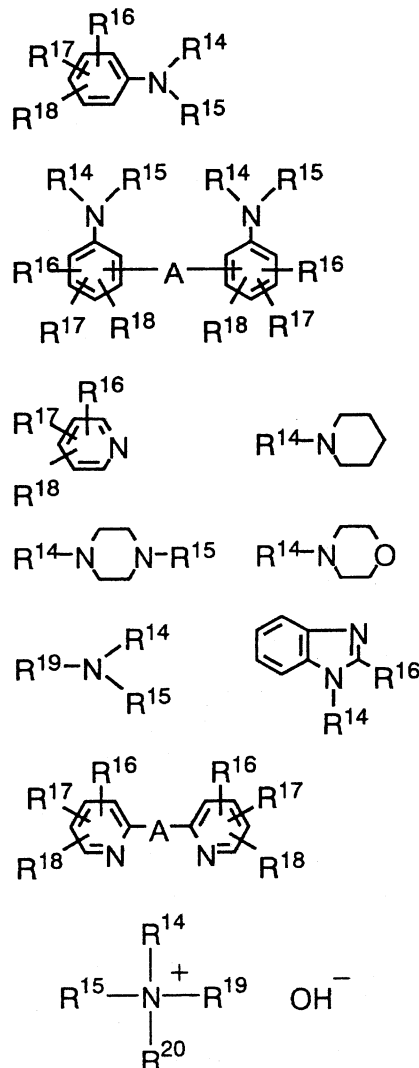
- 二苯基碘鎘三氟甲烷磺酸鹽、
- 4-甲氧苯基苯基碘鎘六氟鎂酸鹽、
- 4-甲氧苯基苯基碘鎘三氟甲烷磺酸鹽、
- 雙(4-第三丁基苯基)碘鎘四氟硼酸鹽、
- 雙(4-第三丁基苯基)碘鎘六氟磷酸鹽、
- 雙(4-第三丁基苯基)碘鎘六氟鎂酸鹽、
- 雙(4-第三丁基苯基)碘鎘三氟甲烷磺酸鹽、
- 三苯基鎘六氟磷酸鹽、
- 三苯基鎘六氟鎂酸鹽、
- 三苯基鎘三氟甲烷磺酸鹽、

- 4-甲氧苯基二苯基銻六氟銻酸鹽、
- 4-甲氧苯基二苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、
- 對-甲苯基二苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、
- 對-甲苯基二苯基銻全氟丁烷磺酸鹽、
- 對-甲苯基二苯基銻全氟辛烷磺酸鹽、
- 2,4,6-三甲基苯基二苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、
- 4-第三丁基苯基二苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、
- 4-苯基硫苯基二苯基銻六氟磷酸鹽、
- 4-苯基硫苯基二苯基銻六氟銻酸鹽、
- 1-(2-萘甲醯基甲基)四氫噻吩鎘六氟銻酸鹽、
- 1-(2-萘甲醯基甲基)四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸鹽、
- 4-羥基-1-萘基二甲基銻六氟銻酸鹽、
- 4-羥基-1-萘基二甲基銻三氟甲烷磺酸鹽、
- 環己基甲基(2-氧環己基)銻三氟甲烷磺酸鹽、
- 環己基甲基(2-氧環己基)銻全氟丁烷磺酸鹽、
- 環己基甲基(2-氧環己基)銻全氟辛烷磺酸鹽、
- 2-甲基-4,6-雙(三氟甲基)-1,3,5-三吡啶、
- 2,4,6-三(三氟甲基)-1,3,5-三吡啶、
- 2-苯基-4,6-雙(三氟甲基)-1,3,5-三吡啶、
- 2-(4-氯苯基)-4,6-雙(三氟甲基)-1,3,5-三吡啶、
- 2-(4-甲氧苯基)-4,6-雙(三氟甲基)-1,3,5-三吡啶、
- 2-(4-甲氧-1-萘基)-4,6-雙(三氟甲基)-1,3,5-三吡啶、
- 2-(苯并[d][1,3]二氧五環-5-基)-4,6-(三氟甲基)-1,3,5-三吡啶、

- 2-(4-甲氧苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、
- 2-(3,4,5-三甲氧苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、
- 2-(3,4-二甲氧苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、
- 2-(2,4-二甲氧苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、
- 2-(2-甲氧苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、
- 2-(4-丁氧苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、
- 2-(4-戊氧苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、
- 二苯基二砒、
- 二對-甲苯基二砒、
- 雙(苯基磺醯基)重氮甲烷、
- 雙(4-氯苯基磺醯基)重氮甲烷、
- 雙(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷、
- 雙(4-第三丁基苯基磺醯基)重氮甲烷、
- 雙(2,4-二甲苯基磺醯基)重氮甲烷、
- 雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、
- (苯甲醯基)(苯基磺醯基)重氮甲烷、
- 1-苯甲醯基-1-苯基甲基對-甲苯磺酸鹽(以就是所謂的安息香甲磺酸鹽)、
- 2-苯甲醯基-2-羥基-2-苯基乙基對-甲苯磺酸鹽(以就是所謂的 $\alpha$ -羥甲基安息香甲磺酸鹽)、
- 1,2,3-苯三基三甲烷磺酸鹽、
- 2,6-二硝苯甲基對-甲苯磺酸鹽、
- 2-硝苯甲基對-甲苯磺酸鹽、
- 4-硝苯甲基對-甲苯磺酸鹽、

N-(苯基磺醯氧基)丁二醯亞胺、  
 N-(三氟甲基磺醯氧基)丁二醯亞胺、  
 N-(三氟甲基磺醯氧基)酞醯亞胺、  
 N-(三氟甲基磺醯氧基)-5-原冰片烯-2,3-二羧醯亞胺、  
 N-(三氟甲基磺醯氧基)萘二甲醯亞胺、  
 N-(10-樟腦磺醯氧基)萘二甲醯亞胺等。

為了預防曝光後酸離去造成酸之去活化而導致的效能劣化，本發明之化學放大型阻劑組成物復包括鹼性化合物，特別是鹼性的含氮有機化合物(例如，胺類)作為淬熄劑。用作為淬熄劑之鹼性化合物的具體實例包含下式所表示之化合物：



上式中， $R^{14}$ 、 $R^{15}$  及  $R^{20}$  各獨立地表示氫原子、烷基、環烷基或芳基。該烷基、環烷基或芳基可分別為未經取代或經羥基、胺基或具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基取代。該胺基可經具有 1 至 4 個碳原子之烷基取代。該烷基較佳係具有約 1 至 6 個碳原子；該環烷基較佳係具有約 5 至 10 個碳原子；以及該芳基較佳係具有約 6 至 10 個碳原子。

$R^{16}$ 、 $R^{17}$  及  $R^{18}$  分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或烷氧基。該烷基、環烷基、芳基或烷氧基可分別為未經取代或經羥基、胺基或具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基取代。該胺基可經具有 1 至 4 個碳原子之烷基取代。該烷基較佳可具有約 1 至 6 個碳原子；該環烷基較佳可具有約 5 至 10 個碳原子；該芳基較佳可具有約 6 至 10 個碳原子；以及該烷氧基較佳可具有約 1 至 6 個碳原子。

$R^{19}$  表示烷基或環烷基。該烷基或烷氧基可分別為未經取代或經羥基、胺基或具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基取代。該胺基可為未經取代或經具有 1 至 4 個碳原子之烷基取代。該烷基較佳可具有約 1 至 6 個碳原子；以及該環烷基較佳可具有約 5 至 10 個碳原子。

A 表示伸烷基、羰基、亞胺基、硫化物或二硫化物。該伸烷基較佳可具有約 2 至 6 個碳原子。

若  $R^{14}$  至  $R^{20}$  所表示之基團若可以兩種結構存在，其可為直鏈或支鏈。

上式化合物的具體實例包含己基胺、庚基胺、辛基胺、壬基胺、癸基胺、苯胺、2-,3-或 4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、

1-或 2-萘基胺、伸乙基二胺、四伸甲基二胺、六伸甲基二胺、4,4'-二胺基-1,2-二苯基乙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二乙基二苯基甲烷、二丁基胺、二己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、N-甲基苯胺、吡啶、二苯基胺、三乙基胺、三甲基胺、三丙基胺、三丁基胺、三戊基胺、三己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三壬基胺、三癸基胺、甲基二丁基胺、甲基二戊基胺、甲基二己基胺、甲基二環己基胺、甲基二庚基胺、甲基二辛基胺、甲基二壬基胺、甲基二癸基胺、乙基二丁基胺、乙基二戊基胺、乙基二己基胺、乙基二庚基胺、乙基二辛基胺、乙基二壬基胺、乙基二癸基胺、二環己基甲基胺、三{2-(2-甲氧乙氧基)乙基}胺、三異丙醇胺、N,N-二甲基苯胺、2,6-異丙基苯胺、咪唑、吡啶、4-甲基吡啶、4-甲基咪唑、雙吡啶、2,2'-雙吡啶基胺、雙-2-吡啶基酮、1,2-二(2-吡啶基)乙烷、1,2-二(4-吡啶基)乙烷、1,3-二(4-吡啶基)丙烷、1,2-雙(2-吡啶氧基)乙烯、1,2-雙(4-吡啶基)乙烯、1,2-雙(4-吡啶氧基)乙烷、4,4-二吡啶基硫化物、4,4-二吡啶基二硫化物、1,2-雙(4-吡啶基)乙烯、2,2'-二吡啶甲基胺、3,3'-二吡啶甲基胺、四甲基銨氫氧化物、四異丙基銨氫氧化物、四丁基銨氫氧化物等。

本發明之阻劑組成物中，對 100 重量份可變為鹼可溶之樹脂，較佳係包括約自 0.3 至約 30 重量份之酸產生劑，以及約自 0.01 至約 10 重量份，更佳為約自 0.1 至約 3 重量份之式(I)所示之化合物。

在使用鹼性化合物作為淬熄劑之例子中，本發明之組成物中對 100 重量份可變為鹼可溶之樹脂，較佳係包括約自 0.001 至約 5 重量份，更佳為約自 0.01 至約 1 重量份之鹼性化合物。

若有需要，該組成物亦可包括少量之多種添加劑，例如，敏化劑、溶解抑制劑、上述樹脂以外之樹脂、界面活性劑、穩定劑以及染料，只要不會損害本發明之目的即可。

本發明之阻劑組成物通常係於上述成分溶解於溶劑之狀態下成為阻劑溶液而施塗於基板，例如矽晶圓上。此處所使用之溶劑為可溶解各個成分者，該溶劑具有適當的乾燥速率，而在該溶劑蒸發後提供均勻且平滑之塗層，該溶劑可為該項領域中一般所使用者。

其實例包含二醇醚酯類，例如乙基賽路蘇乙酸酯、甲基賽路蘇乙酸酯、及丙二醇單甲基醚乙酸酯；酯類，例如乳酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、及丙酮酸乙酯；酮類，例如丙酮、甲基異丁基酮、2-庚酮、及環己酮；以及環狀酯類，例如  $\gamma$ -丁內酯。該等溶劑可單獨使用或結合其二者或多者使用。

該阻劑薄膜施塗至基板並經乾燥後，使其進行用以圖樣化之曝光處理。接著，於用以促進保護去封阻反應之熱處理後，藉由鹼性顯影劑進行顯影。此處所使用之鹼性顯影劑，可為多種用於此領域之鹼性水溶液。一般而言，較常使用四甲基銨氫氧化物或(2-羥乙基)三甲基銨氫氧化物水溶液(也就是所謂的科林(colline))。

將舉例詳細說明本發明，但此等實施例並非用以侷限本發明之範疇。除非另有說明，實施例中所有用以表示含量或用量的“%”及份數均以重量計。重量平均分子量(Mw)或分散度(Mw/Mn)係使用聚苯乙烯作為標準參考品，以凝膠滲透層析所測定之數值。

#### [實施例]

##### 參考例 1

##### 聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥苯乙烯)之合成

於燒瓶中給入聚(對-羥苯乙烯)(108.3克之含有30.0克具有重量平均分子量約15,200及分散度為約1.2之聚(對-羥苯乙烯)的甲基異丁基酮溶液)、0.005克之對-甲苯磺酸酯及102克之甲基異丁基酮，然後攪拌。使用滴液漏斗將8.7克之乙基乙烯基醚(0.12莫耳，相當於聚(對-羥苯乙烯)之羥基之0.48當量)滴加至樹脂溶液。於25°C攪拌3小時後，將15克之甲基異丁基酮及57克之離子交換水加入混合物中，並使其分離而獲得有機層。然後，該有機層以57克之離子交換水洗滌四次，並將其分離。

自有機層蒸餾去除溶劑濃縮層後，加入306克之丙二醇單甲基醚乙酸酯，再一次蒸餾去除溶劑而進行溶劑置換。而獲得125克溶於丙二醇單甲基醚乙酸酯之樹脂溶液。藉由加熱失重法測定該樹脂溶液之固體含量為30.1%。且聚(對-羥苯乙烯)中之1-乙氧乙基化羥基的比例為35.7%。該樹脂稱為“樹脂A1”。

##### 參考例 2

除了改變乙基乙烯基醚之用量以外，以參考例 1 之相同方法獲得樹脂。所獲得之樹脂溶液的固體含量為 30.2%，且聚(對-羥苯乙烯)中之 1-乙氧乙基化羥基的比例為 28.7%。該樹脂稱為"樹脂 A2"。

### 參考例 3

甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯/對-乙醯氧苯乙烯(20:80)共聚物之合成

於燒瓶中給入 39.7 克(0.16 莫耳)之甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯、103.8 克(0.64 莫耳)之對-乙醯氧苯乙烯及 265 克之異丙醇，於氮氣氛下將該混合物加熱至 75°C。於所得溶液中滴入由 11.05 克(0.048 莫耳)之二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)溶於 22.11 克之異丙醇所製備之溶液，使該溶液於 75°C 下保持約 0.3 小時，然後攪拌 12 小時，以丙酮稀釋該溶液，然後將反應溶液倒入大量甲醇中，得到聚合物沈澱，濾取之。如此所獲得之甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯及對-乙醯氧苯乙烯之共聚物的量為 250 克。(注意：此為含有甲醇之濕潤塊狀物的重量)

### 參考例 4

甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯/對-羥苯乙烯(20:80)共聚物之合成

於燒瓶中給入 250 克參考例 3 所獲得之甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯/對-乙醯氧苯乙烯(20:80)共聚物、10.3 克(0.084 莫耳)之 4-二甲基氨基吡啶及 202 克之甲醇，使該混合物於回流攪拌下保持 20 小時。冷卻後，以 7.6 克(0.126

莫耳)之冰醋酸中和該反應溶液，然後藉由倒入大量的水中獲得沈澱物。將如此所獲得之聚合物(沈澱物)過濾，接著，溶於丙酮中。重複將溶液倒入大量水中的操作三次，以獲得沈澱物並予以純化。所獲得甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛基酯及對-羥苯乙烯之共聚物的量為 95.9 克。又該聚合物具有重量平均分子量約 8,600 及分散度為 1.65，以及使用核磁共振( $^{13}\text{C}$ -NMR)光譜儀所測定之共聚合比例為約 20:80。該樹脂稱為"樹脂 B1"。

#### 參考例 5

甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯及對-乙醯氧苯乙烯(30:70)共聚物之合成

於燒瓶中給入 59.6 克(0.24 莫耳)之甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯、90.8 克(0.56 莫耳)之對-乙醯氧苯乙烯及 279 克之異丙醇，於氮氣氛下將該混合物加熱至  $75^{\circ}\text{C}$ 。於所得溶液中滴加由 11.05 克(0.048 莫耳)之二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)溶於 22.11 克之異丙醇所製備之溶液。使該混合物於  $75^{\circ}\text{C}$  下保持約 0.3 小時，然後攪拌 12 小時，以丙酮稀釋該混合物。然後，將反應溶液倒入大量甲醇中，得到沈澱聚合物，接著過濾該聚合物。如此所獲得甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯及對-乙醯氧苯乙烯之共聚物的量為 250 克。(注意：此為含有甲醇之濕潤塊狀物的重量)

#### 參考例 6

甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯/對-乙醯氧苯乙烯(30:70)共聚物之合成

於燒瓶中給入 250 克參考例 5 所獲得之甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯/對-乙醯氧苯乙烯(30:70)共聚物、10.8 克(0.088 莫耳)之 4-二甲基氨基吡啶及 239 克之甲醇，使該混合物於回流下保持 20 小時。冷卻後，以 8.0 克(0.133 莫耳)之冰醋酸中和該反應溶液，然後，倒入大量的水中獲得沈澱物。將如此所獲得之聚合物(沈澱物)過濾，接著，溶於丙酮中。重複將溶液倒入大量水中的操作三次，以獲得沈澱物並予以純化。所獲得甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯及對-羥苯乙烯之共聚物結晶的量為 102.8 克。又該聚合物具有重量平均分子量約 8,200 及分散度為 1.68，以及使用核磁共振( $^{13}\text{C}$ -NMR)光譜儀所測定之共聚合比例為約 30:70。該樹脂稱為"樹脂 B2"。

#### 實施例 1 至 2 以及比較例 1

混合並溶解下列成分，通過具有  $0.2\ \mu\text{m}$  直徑之氟樹脂過濾膜使其過濾以獲得阻劑溶液。

樹脂：

樹脂 A1(固體含量)	18.52 份
樹脂 A2(固體含量)	81.48 份

酸產生劑：

雙(環己基磺醯基)重氮甲烷	2.96 份
三苯基硫 2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽	0.37 份

淬熄劑：

二環己基甲基胺	0.13 份
三{2-(2-甲氧乙氧基)乙基}胺	0.13 份



添加化合物：

其形式及量如表 1 所示。

溶劑：

丙二醇單甲基醚乙酸酯 407.41 份

\* 溶劑之量包含樹脂溶液的量。

表 1 及表 2 中，"添加化合物"欄之符號分別表示下列化合物。

C1：式(IV d)之化合物

C2：式(IV b)之化合物

藉由習知之旋轉塗覆將各個阻劑溶液塗覆於矽晶圓，於 100°C 之溫度條件下在鄰近熱板上進行預烘烤 60 秒，形成厚度為 0.7  $\mu\text{m}$  之阻劑薄膜。使用 KrF 準分子步進器 ("NSR S203B" 由 Nikon 公司所製造，NA=0.68， $\sigma=0.75$ ，尋常光線曝光)使阻劑薄膜形成於其上之各個晶圓，經由各種形狀及尺寸之光罩進行曝光。接下來，於 110°C 之條件下在熱板上進行 PEB 60 秒，之後使用 2.38% 之四甲基銨氫氧化物溶液進行攪動 (paddle) 顯影 60 秒。顯影後，使用掃描式電子顯微鏡觀察該圖樣之截面，並根據下列方法評估該圖樣之感光度、解析度及形狀。所獲得之結果示於表 1。

有效感光度：以使 0.30  $\mu\text{m}$  線及間隔圖案成為 1:1 之曝光量表示。

解析度：以有效感光度曝光量所分辨該線與間隔圖案之最小尺寸表示。

93年11月11日 修正

形狀：觀察圖樣截面之形狀及平坦度，圖樣側壁可明顯觀察到波浪形狀者標記為"×"，圖樣側壁沒有觀察到波浪形狀者標記為"◎"，所觀察之圖樣側壁界於上述圖樣側壁之間並具有不明顯之波浪形狀者，標記為"○"。

表 1

編號	添加化合物/量	有效感光度	解析度 $\mu\text{m}$	形狀
實施例 1	C1/0.37 份	18	0.18	◎
實施例 2	C2/0.37 份	22	0.18	○
比較例 1	無	25	0.18	×

### 實施例 3 以及比較例 2

混合並溶解下列成分，通過具有  $0.2 \mu\text{m}$  直徑之氟樹脂過濾膜使其過濾以獲得阻劑溶液。

樹脂：

樹脂 B1(固體含量) 50.00 份

樹脂 B2(固體含量) 50.00 份

酸產生劑：

雙(第三丁基磺醯基)重氮甲烷 3.33 份

三苯基銻 2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽 3.33 份

淬熄劑：

2,6-二異丙基苯胺 0.41 份

添加化合物：

其形式及量如表 2 所示。

溶劑：

丙二醇單甲基醚乙酸酯 666.67 份

\* 溶劑之量包含樹脂溶液的量。



將抗反射塗層(Nissan 化學公司所製造之 DUV-44)塗覆於矽晶圓，於 215°C 之條件下，預烘烤 60 秒，使其厚度成為 0.1  $\mu\text{m}$ ，其為反射存在於阻劑/抗反射層界面間之厚度。

藉由習知之旋轉塗覆將各個阻劑溶液塗覆於上述所獲得之矽晶圓，然後，於 100°C 之條件下在鄰近熱板上進行預烘烤 60 秒，形成厚度為 0.7  $\mu\text{m}$  之阻劑薄膜。使用 KrF 準分子步進器("NSR S203B"由 Nikon 公司所製造，NA=0.68， $\sigma=0.75$ ，尋常光線曝光)使阻劑薄膜形成於其上之各個晶圓，經由各種形狀及尺寸之光罩進行曝光。接下來，於 110°C 之條件下在熱板上進行 PEB 60 秒，之後使用 2.38% 之四甲基銨氫氧化物溶液進行攪動顯影 60 秒。顯影後，使用掃描式電子顯微鏡觀察該圖樣之截面，並根據下列方法評估該圖樣之感光度、解析度及形狀。所獲得之結果示於表 2。

有效感光度：以使 0.15  $\mu\text{m}$  線及間隔圖案成為 1:1 之曝光量表示。

解析度：與實施例 1 之方法相同。

形狀：與實施例 1 之方法相同。

表 2

編號	添加化合物/量	有效感光度 $\text{mj}/\text{cm}^2$	解析度 $\mu\text{m}$	形狀
實施例 3	C1/0.74 份	33	0.12	○
比較例 2	無	45	0.12	×

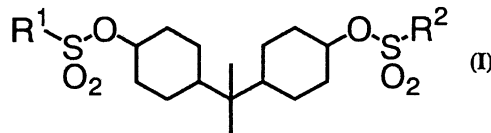
本發明之化學放大型正向阻劑組成物可使阻劑圖案於

其側壁不變形且平坦性良好，同時感光度及解析度方面均具優異性。再者，其展現出良好的阻劑效能，例如薄膜維持率、適用性以及耐熱性。此外，本發明之化學放大型正向阻劑組成物適用於使用，例如 KrF 之準分子雷射光之微影術，並可形成具精確性之細微阻劑圖樣。

**【本案無圖式】**

### 伍、中文發明摘要：

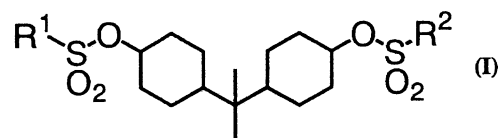
本發明係提供一種化學放大型正向阻劑組成物，該組成物可使阻劑圖案於其側壁不變形且平坦性良好，同時感光度及解析度方面均優異，該化學放大型正向阻劑組成物包括樹脂，該樹脂具有衍生自對-羥苯乙烯之聚合單位及具有對酸不穩定基團之聚合單位，且樹脂本身不溶或難溶於鹼性介質，而藉由所產生之酸的作用使酸不穩定基團斷裂後變成鹼可溶；酸產生劑；以及下式(I)所示之化合物：



式中， $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 分別獨立地表示具有1至15個碳原子之烷基、具有1至8個碳原子而其中至少3個氫原子係經氟原子取代之烷基、或具有6至10個碳原子之芳基。

### 陸、英文發明摘要：

A chemical amplification type positive resist composition that enables a resist pattern free from deformation in a side wall thereof and excellent in evenness and is excellent in sensitivity as well as resolution is provided and the chemical amplification type positive resist composition comprises a resin which has a polymerization unit derived from p-hydroxystyrene and a polymerization unit having a group unstable against acid, and is insoluble or hardly soluble in an alkaline medium itself but becoming alkaline-soluble after the acid-unstable group being cleaved by the action of the generated acid; an acid generating agent; and a compound represented by the following formula (I) :



wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> each independently represents an alkyl group having 1 to 15 carbon atoms, an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms wherein at least 3 hydrogen atoms are substituted by fluorine atoms, or an aryl group having 6 to 10 carbon atoms.

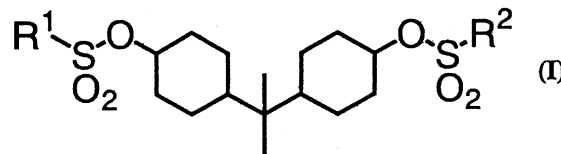
## 拾、申請專利範圍：

1. 一種化學放大型正向阻劑組成物，其係包括：

樹脂，而該樹脂具有衍生自對-羥苯乙烯之聚合單位及具有對酸不穩定基團之聚合單位，且該樹脂本身不溶或難溶於鹼性介質，而藉由所產生之酸的作用使酸不穩定基團斷裂後則變成鹼可溶者；

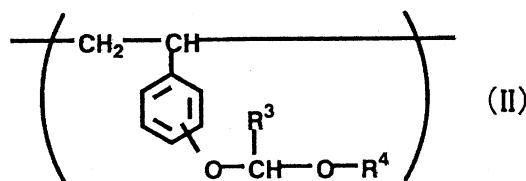
輻射感應之酸產生劑；以及

下式(I)所示之化合物：



其中， $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 分別獨立地表示具有1至15個碳原子之烷基、具有1至8個碳原子而其中至少3個氫原子係經氟原子取代之烷基、或具有6至10個碳原子之芳基，且對該樹脂100重量份，係含有0.3至30重量份輻射感應之酸產生劑以及0.01至10重量份式(I)所示之化合物者。

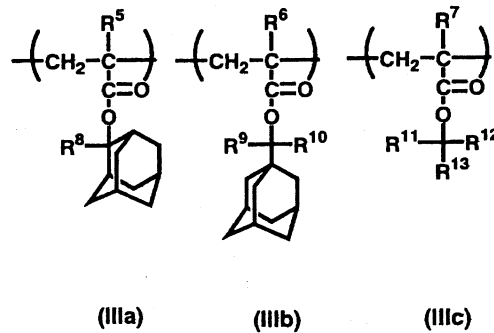
2. 如申請專利範圍第1項之化學放大型正向阻劑組成物，其中，該具有對酸不穩定之基團之聚合單位係如下式(II)所示：



其中， $\text{R}^3$ 表具有1至4個碳原子之烷基； $\text{R}^4$ 表具有1

至 6 個碳原子之烷基或具有 5 至 7 個碳原子之環烷基；  
或  $R^3$  與  $R^4$  結合形成四伸甲基鏈。

3. 如申請專利範圍第 1 項之化學放大型正向阻劑組成物，  
其中，該具有對酸不穩定之基團之聚合單位係如下式  
(III a)、(III b)及(III c)之一所示：



其中， $R^5$  至  $R^7$  分別獨立地表示氫原子或甲基；及  $R^8$   
至  $R^{13}$  分別獨立地表示具有 1 至 8 個碳原子之烷基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之化學放大型正向阻劑組成物，  
係另包括鹼性含氮有機化合物。

## 柒、指定代表圖：本案無圖式

(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：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

