

發明專利說明書

公告本

(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：92130281

※申請日期：92年10月30日

※IPC分類：G03F7/038

壹、發明名稱：

(中) 高分子化合物、含該高分子化合物之光阻組成物及溶解抑制劑

(外) 高分子化合物、該高分子化合物を含むレジスト組成物および溶解制御剤

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 東京應化工業股份有限公司

(英) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.

代表人：(中) 1. 內田春彥

(英)

地址：(中) 日本國神奈川縣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 7 人)

1. 姓名：(中) 緒方壽幸

(英) OGATA, TOSHIYUKI

地址：(中) 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

式会社內

(英)

2. 姓名：(中) 遠藤浩太郎

(英) ENDO, KOTARO

地址：(中) 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

式会社內

(英)

3. 姓名：(中) 辻裕光

(英) TSUJI, HIROMITSU

地址：(中) 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

式会社內

(英)

4. 姓名：(中) 吉田正昭
(英) YOSHIDA, MASAOKI
地址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株式會社內
(英) _____
5. 姓名：(中) 羽田英夫
(英) HADA, HIDEO
地址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株式會社內
(英) _____
6. 姓名：(中) 高須亮一
(英) TAKASU, RYOICHI
地址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株式會社內
(英) _____
7. 姓名：(中) 佐藤充
(英) SATO, MITSURU
地址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株式會社內
(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 _____ ; 2002/11/29 ; 2002-349167 有主張優先權

4. 姓名：(中) 吉田正昭
(英) YOSHIDA, MASAOKI
地址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株式會社內
(英) _____
5. 姓名：(中) 羽田英夫
(英) HADA, HIDEO
地址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株式會社內
(英) _____
6. 姓名：(中) 高須亮一
(英) TAKASU, RYOICHI
地址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株式會社內
(英) _____
7. 姓名：(中) 佐藤充
(英) SATO, MITSURU
地址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株式會社內
(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 _____ ； 2002/11/29 ； 2002-349167 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關作為依光刻法 (lithography) 的半導體積體電路之圖型構成所使用的化學放大型光阻組成物之基幹聚合物或需要時添加於該光阻組成物中的溶解抑制劑等能與酸反應而進行鹼可溶化或鹼不溶化的樹脂化合物很適用的透明性優異的高分子化合物，將此高分子化合物用為樹脂成分的光阻組成物以及溶解抑制劑。

【先前技術】

半導體積體電路圖型之微細化，可謂係由光刻法及其周邊技術之進展所推動者。此種光刻法，如周知，係由 2 大主流之技術所支持者。其一係稱為步進機 (stepper) 的縮小投影曝光裝置之曝光波長或開口數，其二係將由前述步進機轉錄光罩圖型之以光阻組成物之轉錄解相性為主體的光阻特性。該 2 大技術係如車輛之兩輪般互補以提升依光刻法的半導體積體電路圖型之加工精確度。

步進機所用的光源，係由於電路圖型之高解相度化之需要，而益短波長化。一般，在光阻解相性約 $0.5 \mu\text{m}$ 時使用水銀燈之主要光譜在 436nm 之 g 線，在約 0.5 至 $0.30 \mu\text{m}$ 時使用同樣水銀燈之主要光譜在 365nm 之 i 線，在約 0.30 至 $0.15 \mu\text{m}$ 時使用 248nm 之 KrF (氟化氬) 愛克斯瑪 (eximer) 雷射光，在約 $0.15 \mu\text{m}$ 以下時則使用 193nm 之 ArF (氟化氬) 愛克斯瑪雷射光，而為更進一步的微細化

，正在研討使用 157nm 之 F_2 （氟氣）愛克斯瑪雷射光或 126nm 之 Ar_2 （氬氣）愛克斯瑪雷射光。

另一方面，如就光阻組成物考察時，目前有與有機或無機反射防止膜之組合或對照明系統之研究，而在使用 KrF 愛克斯瑪雷射光的光刻法中，正進行能使 KrF 用光阻延長壽命並能達成 $\lambda / 2$ 以下之約 110nm 的光阻組成物之開發。又，在使用 ArF 愛克斯瑪雷射光的光刻法中，為將來之約 90nm 波節（node）以下之量產，希望出現一種很好用的 ArF 用光阻組成物。並且，使用前述 F_2 愛克斯瑪雷射的光刻法，係將成為未來之約 65nm 以下之微細加工技術之主流而受矚目，而正進行一種對使用此 F_2 愛克斯瑪雷射的光刻法之微細加工亦能充分適用的光阻組成物之開發。

如周知，光刻法中，係介由反映有欲實現的半導體積體電路圖型之負片或陽片圖型的光罩，而將短波長光照射於積層半導體基板上所塗佈的光阻層（曝光）。光阻組成物，係作為主成分而含有能與照射光反應而對鹼成為不溶化（負片）或可溶化（正片）的感光性聚合物，而在圖型光之照射後，實施為使因曝光的光阻層之反應確實進行的加熱燒成（曝光後焙燒，post exposure bake）。接著，顯像以去除能溶解的部分，即可於積層半導體基板上形成正確反映有欲實現的電路圖型的光阻圖型層。此外，加熱（post bake）經圖型化的光阻層即可使其充分固化，以具有對下過程之蝕刻的耐性。蝕刻過程中，係將經圖型化的光

阻層作為光罩並沿著圖型而將積層半導體基板之表面層或上部層加以蝕刻。

因而，光阻組成物所必須具有的最重要的特性，首先係能獲得解相性，而為此，必須具有圖型照射光（曝光）不僅能到達光阻圖之表面部甚至亦能到達基板側之底面部分以能充分使照射部分之光阻層之底面部分感光的「對照射光的透明性」。

如周知，為實現如前述的光刻法之微細化之要求，最近之光阻組成物，係所謂化學放大型之光阻組成物成為主流。該化學放大型之光阻組成物，至少含有對酸具有高反應性的基的高分子化合物，及因曝光而產生酸的酸產生劑，以及溶解此等的溶劑。如對該光阻組成物之塗膜照射圖型光，則從曝光部所存在的酸產生劑對曝光部分釋出酸，並對曝光部分之基幹聚合物（上述高分子化合物）起作用。於正型光阻組成物中，該基幹聚合物將因酸之觸媒作用而保護基（亦稱酸解離性溶解抑制基）即脫離並成為鹼可溶之故，使用鹼顯像液而使部分潛像的光阻層加以顯像，即可得對光罩圖型為正型之光阻圖型。另一方面，於負型光阻組成物中使用有顯像液可溶型之聚合物，因前述酸之觸媒性作用，曝光部分將成為顯像液不溶型。又，於該化學放大型光阻組成物中，視需要，可作為其他高分子成分而添加溶解抑制劑。此種溶解抑制劑，係分子量在 5000 或 3000 以下之分子量較低的高分子化合物，因從酸產生劑所產生的酸之作用而保護基即脫離以致對鹼顯像液的溶

(4)

解性將增大。亦即，因曝光而光阻膜中作為不溶部所殘留的部分（未曝光部）將防止因顯像液所引起的溶解性之同時，在可溶部分則發揮促進因顯像液所引起的溶解性的作用。

因而，為改善化學放大型之光阻組成物對曝光光的透明性，則需要由對曝光光具有高透明性的高分子化合物構成基幹聚合物，與視需要所添加之用為溶解抑制劑的聚合物。

為能用為將成為次世代之步進機之光源的依 F_2 愛克斯瑪雷射光的光刻法的光阻組成物之基幹聚合物或溶解抑制劑之樹脂成分，則需要對 F_2 愛克斯瑪雷射光之主要光譜的 157nm 具有高透明性。就使用此波長 157nm 之曝光時所需要的透明度而言，已周知如欲獲得充分的圖型轉錄解相性時，則需要將使膜厚正規化的光阻膜之吸收係數（光學恆數）作成 $3.0 (\mu\text{m}^{-1})$ 以下（非專利文獻 1）。

相對於此，因在來使用之光阻材料恰好在此波長 157nm 具有吸收之故，亦即，由於對波長 157nm 之照射光的透明性低之故，不能從在來使用之光阻材料獲得下世代之光阻組成物。

如此，在提供光阻組成物的技術領域中，目前，對此波長 157nm 具有高透明性的高分子化合物之開發正成為課題。迄今已進展有因導入氟（F）或矽（Si）而能確保對以波長 157nm 為主要光譜的照射光的透明性之同時，影響曝光後之顯像特性的鹼可溶性，或圖型轉錄解相性，

以及兼備有如耐蝕刻性的光阻性能的新穎的聚合物之開發。然而，究竟於何種組成之高分子之何種部位，導入何種程度之氟或矽時即能維持耐乾式蝕刻性等之其他特性之下，可提升以對曝光光的透明性為目的之水準以上，則尚不明瞭。

作為以對依 ArF 愛克斯瑪雷射的曝光光的透明性為目的之光阻組成物用基幹聚合物，在來所揭示者，可例舉：具有脂環基構造及結合於雄甾酮（androsterone）衍生物的 δ -內酯構造的丙烯酸酯系單體之共聚物（專利文獻 1）；使於 α 位具有吸電子基團的丙烯酸與環丁二烯或二環丁二烯進行狄耳士－阿德爾反應（Diels-Alder reaction）以製得多環式不飽和羧酸，並以酸解離性溶解抑制劑取代的多環式不飽和烴衍生物之聚合物（專利文獻 2）；具有從環內具有聚合性碳-碳雙鍵的脂環式烴所導入的聚合單元與從（甲基）丙烯酸所導入的聚合單元的共聚物（專利文獻 3）；將乙烯基上結合有內酯構造的單體作為聚合單元而具有的聚合物（專利文獻 4）；於 α 位導入有氟原子的丙烯酸酯系單體與乙烯醚衍生物之共聚物（專利文獻 5）等。專利文獻 1 所揭示的共聚物中並未導入有為改善透明性用的氟原子。專利文獻 2 所揭示的聚合物中，雖然於聚合單元之一部分或側鏈環之一部分中導入有氟，惟其導入與透明性之間的關係則並不明確。專利文獻 3 所揭示的共聚物中於側鏈環之末端保護基之一部分導入有氟，惟其導入與透明性之前的關係則並不明瞭。專利文獻 4 所揭示

之聚合物中並未導入有為改善透明性用的氟原子。專利文獻 5 所揭示之共聚物中例示有側鏈環之環上之氫原子之一部分或約半數為被氟取代者，惟其取代與透明性之間的關係則並不明確。

如此，目前提案有為改善對波長 200nm 以下之曝光光的種種高分子化合物，惟究竟於何種組成之高分子之何種部位，導入何種程度之氟即能維持耐乾式蝕刻性等之其他特性之下，可提升以對曝光光的透明性為目的之水準以上，則尚不明確。

〔非專利文獻 1〕

葛老福特等人.,“157nm 光阻之新材料：特性及物性”攝影儀器工程師學會 (SPIE) 會議錄，第 3999 冊 (2000 年出版) 第 357 至 369 頁。

〔專利文獻 1〕

日本專利特開 2001-174993 號公報

〔專利文獻 2〕

日本專利特開 2001-328964 號公報

〔專利文獻 3〕

日本專利特開 2002-196495 號公報

〔專利文獻 4〕

日本專利特開 2002-278069 號公報

〔專利文獻 5〕

日本專利特開 2002-293840 號公報

【發明內容】

〔發明擬解決的課題〕

本發明，係鑑於上述情形所開發者，係關於可用為下世代之微細加工用之光阻組成物之具有高透明性的高分子化合物，具有該高分子化合物的光阻組成物以及溶解抑制劑者，詳言之，有關對波長 157nm 之曝光光具有吸收係數 $3.0 \mu\text{m}^{-1}$ 以下之透明性的高分子化合物，以該高分子化合物作為基乾聚合物而含有的光阻組成物以及由該高分子化合物而成的溶解抑制劑者。

〔為解決課題之手段〕

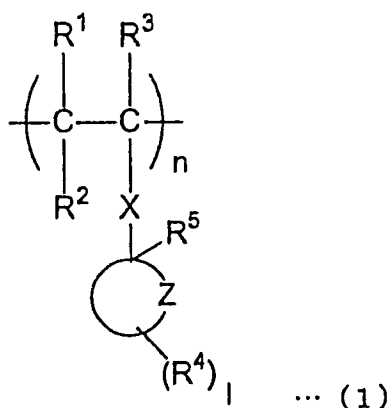
本發明等人，為解決前述課題而專心研究之結果，終於發現如為確保耐蝕刻性而在側鏈部分具有脂環式基之同時，如該脂環式基之環上之氫原子之過半數以上之任意之數係經氟原子取代時，則可對波長 157nm 之光確保吸收係數 $3.0 \mu\text{m}^{-1}$ 以下之透明性。又，獲知前述脂環式基較佳為多環式基，而經氟的高度的取代係較佳為對環上之所有氫原子之取代，亦即較佳為全氟脂環式基。

本發明係依據如此心得所開發者，本發明之高分子化合物，係具有在側鏈上具有脂環式基的聚合性單元的高分子化合物，其特徵為：前述脂環式基係經高度氟化，而對波長 157nm 之光具有吸收係數 $3.0 \mu\text{m}^{-1}$ 以下之透明性。

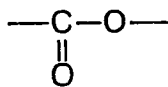
再者，本發明係關於光阻組成物者，本發明之光阻組成物之特徵為：含有前述高分子化合物。此光阻組成物中，亦可作為基乾聚合物而含有前述高分子化合物，亦可作

為需要時所添加的溶解抑制劑而含有前述高分子化合物，亦可為同時使用此等的系。但是，如作為光阻組成物之基幹聚合物使用時，則重量平均分子量為 1,000 至 20,000、較佳為 3000 至 20,000，如作為溶解抑制劑使用時，則較佳為 1,000 至 5,000。

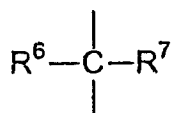
如前述，本發明之高分子化合物，係具有在側鏈上具有脂環式基的聚合性單元的高分子化合物，而其特徵為：前述脂環式基係經高度氟化，而對波長 157nm 之光具有吸收係數 $3.0 \mu m^{-1}$ 以下之透明性。如以一般式表示此種高分子化合物時，則可以作為具有下述一般式 (1) 所表示的聚合單元的聚合物表示。



前述一般式 (1) 中， n 為任意之整數、 X 為羧酸之酯基、



、醚基 (—O—)、—CH₂—O—或亞烷基



(9)

、以圓圈所圍繞的 Z 為經高度氟化的脂環式基，較佳為多環式基，而 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 以及 R^7 為分別獨立之選自氫原子、低級烷基、氟原子、或氟化低級烷基中的 1 種，而 ℓ 為 0 至 3 之整數， R^4 為羥基。

前述一般式 (1) 中以圓圈圍繞的 Z 表示的脂環式基較佳為屬於三環性脂環式羥基的金剛烷基，而較佳為其環上之氫原子係經高度氟化者，更佳為全氟化者。

[發明之實施形態]

如前述，本發明之高分子化合物，係具有在側鏈上具有脂環式基的聚合性單元的高分子化合物，而其特徵為：前述脂環式基係經高度氟化，而對波長 157nm 之光具有吸收係數 $3.0 \mu m^{-1}$ 以下之透明性。

在此種構成中，前述脂環式基較佳為其環上之所有氫原子均為經氟化。但，在環上具有氫原子以外之親水性之取代基（例如，羥基）時，該取代基則不被氟化。又，前述脂環式基較佳為多環式基。

又，前述脂環式基中可含有親水性基。因此親水性基之存在，而將此高分子化合物使用為光阻組成物之基幹聚合物或溶解抑制劑時，可達成在基板上形成塗膜時之光阻膜或光阻圖型對基板的密貼性改善。

又，前述脂環式基而言，可從在來周知之 ArF 光阻之脂環式，特別是，多環式基而言，可從在來周知者任意使用。可例示：從二環烷烴、三環烷烴、四環烷烴等去除 1

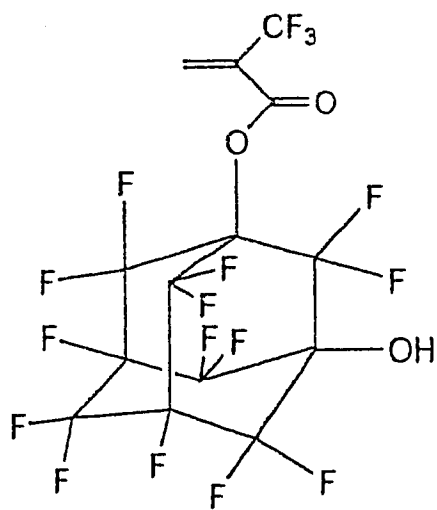
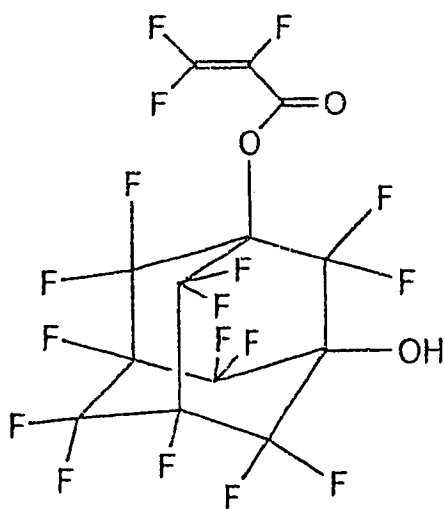
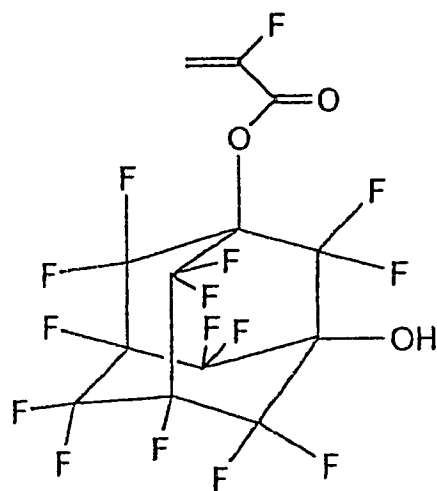
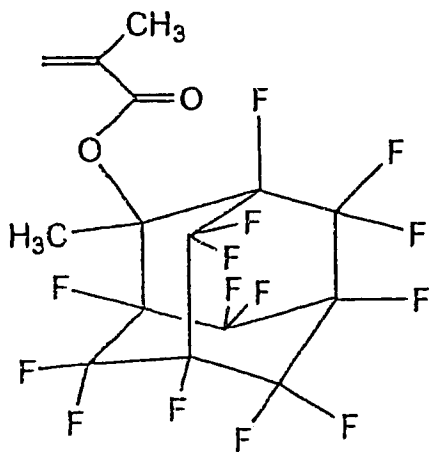
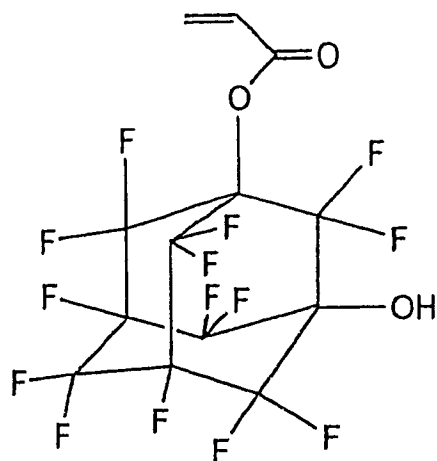
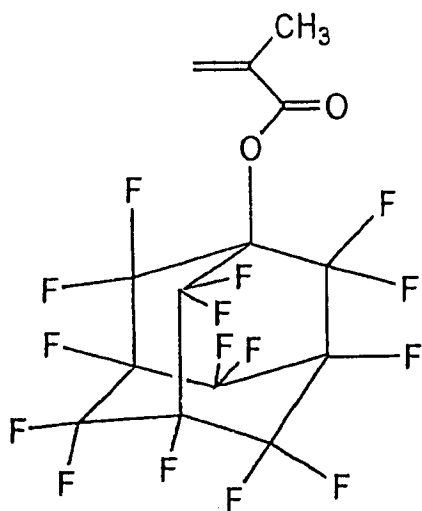
個氫原子的基等。具體可例舉：從金剛烷、原菠烷、異原菠烷、三環癸烷、四環十二烷等之多環烷烴去除 1 個氫原子的基等。此中，工業上較佳為金剛烷基、原菠烷基、四環十二烷基。特佳為金剛烷基。由於金剛烷基不僅對 300nm 以下之波長 300nm 以下之波長光的透明性佳，對 300nm 以上之波長光的透明性亦佳之故，如用為光阻組成物時，其泛用性高，故很合適。

又，前述聚合性單元而言，丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或者乙烯基醚、烯丙基醚之乙烯性雙鍵開裂所衍生的單元很適用。

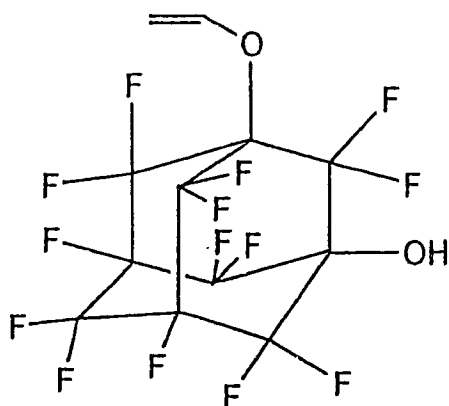
再者，本發明之高分子化合物，較佳為共聚物。亦即，亦可再含有第 2 之聚合性單元。如含有第 2 之聚合性單元時，可使此第 2 聚合性單元結合對酸有敏感性的取代基，由此，即可實施因高分子化合物之酸觸媒作用所引起的鹼可溶化或鹼不溶化之控制，以提升對酸觸媒的敏感性設定之自由度。亦即，前述第 2 之聚合性單元可具有酸解離性基，亦可具有對酸的不溶基。

又，前述第 2 之聚合性單元而言，從丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯所衍生的聚合性單元，或四氟乙烯等之乙烯性雙鍵開裂所衍生的單元很適用。

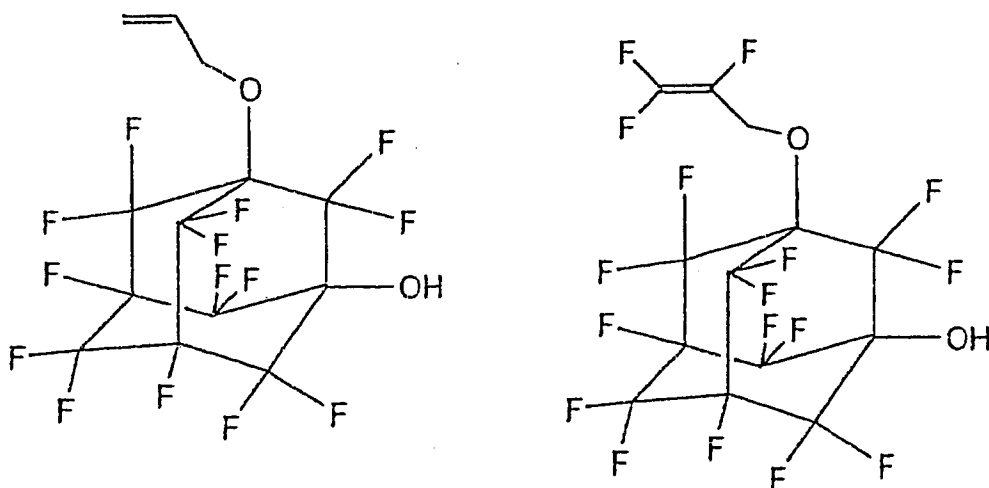
作為前述聚合性單元合適的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯而言，可例舉：下述構造之化合物。



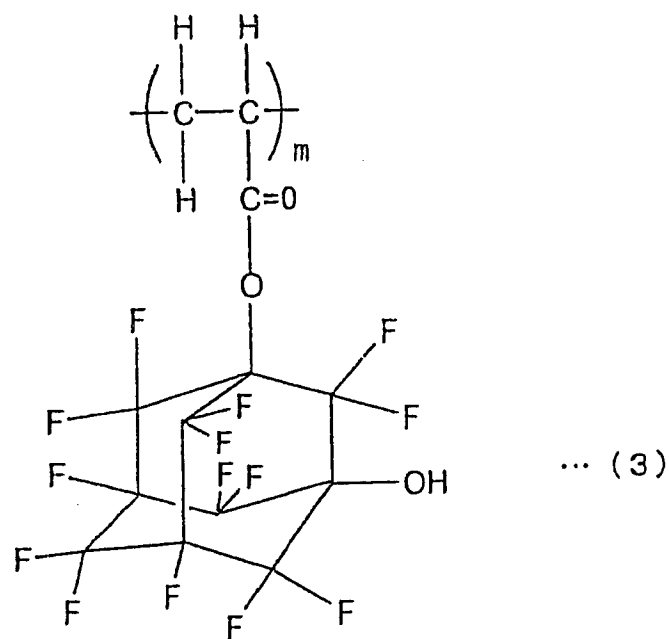
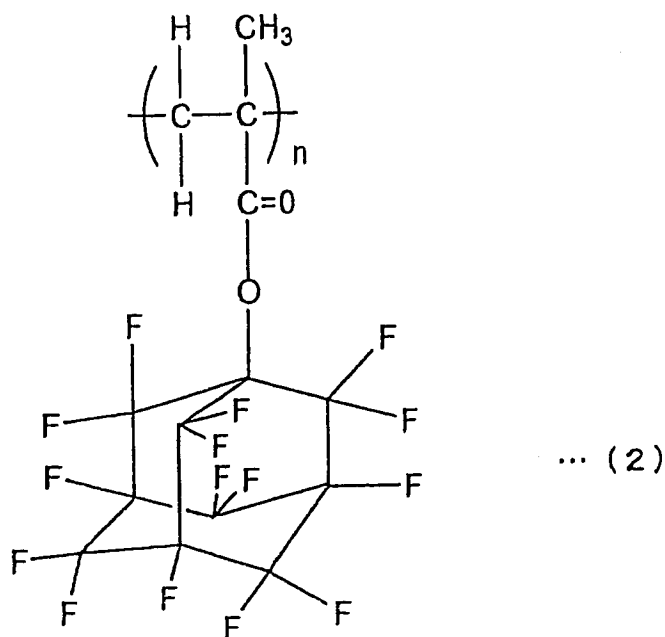
又，作為前述聚合性單元合適的乙烯基醚而言，可例舉：下述構造之化合物。



又，作為前述聚合性單元合適的烯丙基醚而言，可使用下述構造之化合物。



具有含有作為前述脂環式基合適的金剛烷基的聚合性單元的聚合體之合適的具有例可舉：具有下述一般式（2）所表示的聚合單元的 1-全氟金剛烷基甲基丙烯酸酯，或具有從具有一般式（3）所表示的聚合性單元而成的 3-羥基-1-全氟金剛烷基丙烯酸酯所衍生的單元的聚合物。在此， m 、 n 為任意之整數。

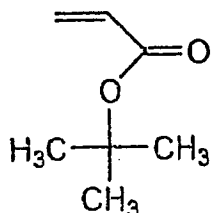
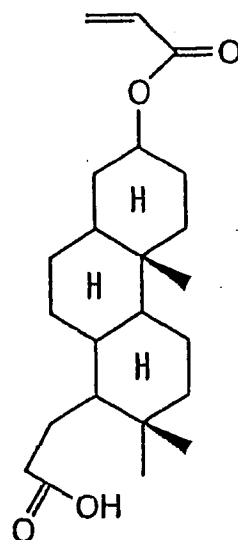
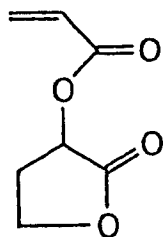
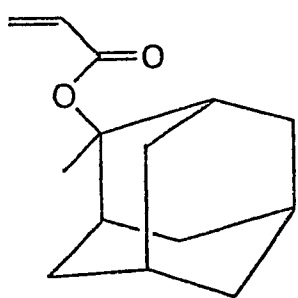


前述 1-全氟金剛烷基甲基丙烯酸酯、及 3-羥基-1-全氟金剛烷基丙烯酸酯，可例如，概略依如下的合成法而製得。分別將 1-羥基全氟金剛烷或全氟金剛烷二醇 1 當量及三乙胺 1.2 當量溶解於二乙基醚中後，在冰冷下對其溶液徐徐滴下丙烯醯氯或甲基丙烯醯氯 1 當量。反應完成後加水並使用二乙基醚萃取後，使用硫酸鎂乾燥有機層。濾

(14)

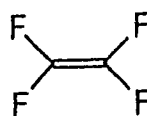
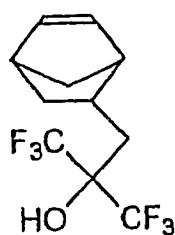
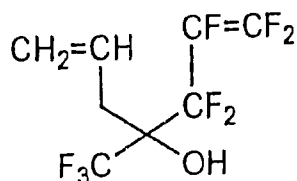
別硫酸鎂後濃縮所得二乙基醚溶液後，如實施管柱分離，則可得 1-全氟金剛烷基（甲基）丙烯酸酯或 3-羥基-1-全氟金剛烷基（甲基）丙烯酸酯。如製得此等之單體後，依使用周知之例如偶氮雙異丁腈（AIBN）等之聚合起始劑的自由基引發聚合法等，即可製得具有其單元的高分子化合物。

又，具有從作為前述第 2 之聚合性單元合適的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯所衍生的聚合性單元的化合物而言，可例舉：下述構造之化合物。



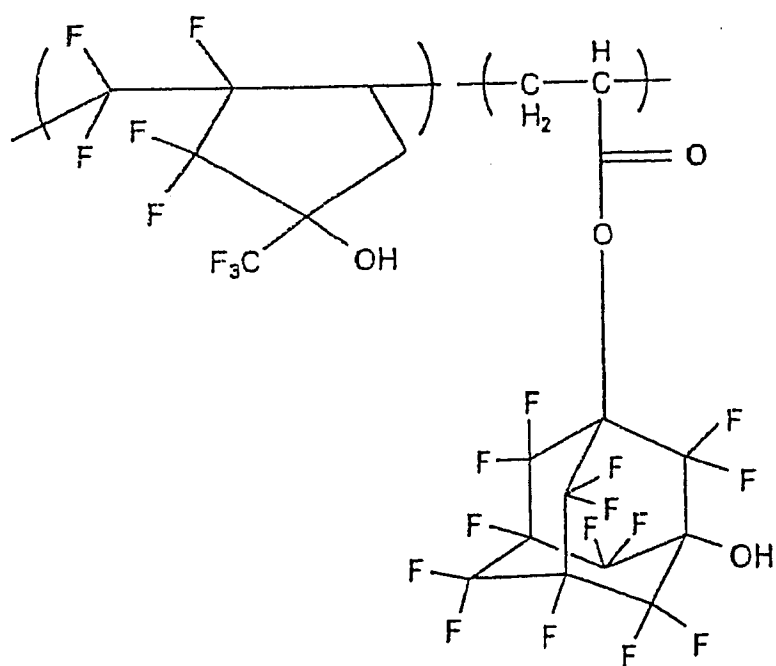
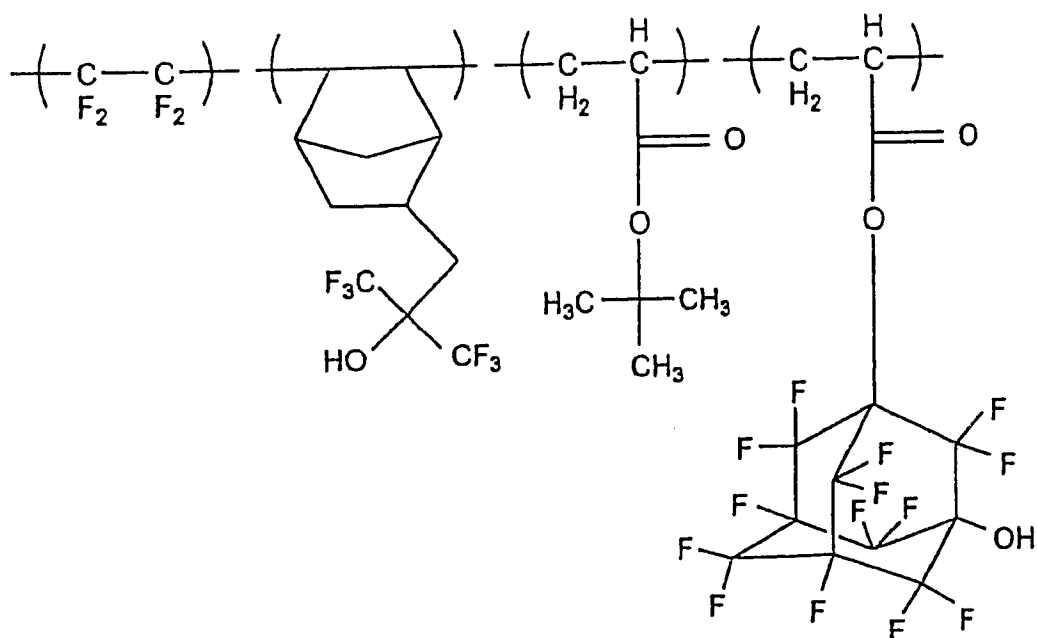
又，具有作為前述第 2 之聚合性單元合適的其他乙烯性雙鍵開裂所衍生的聚合性單元的化合物而言，可例舉：

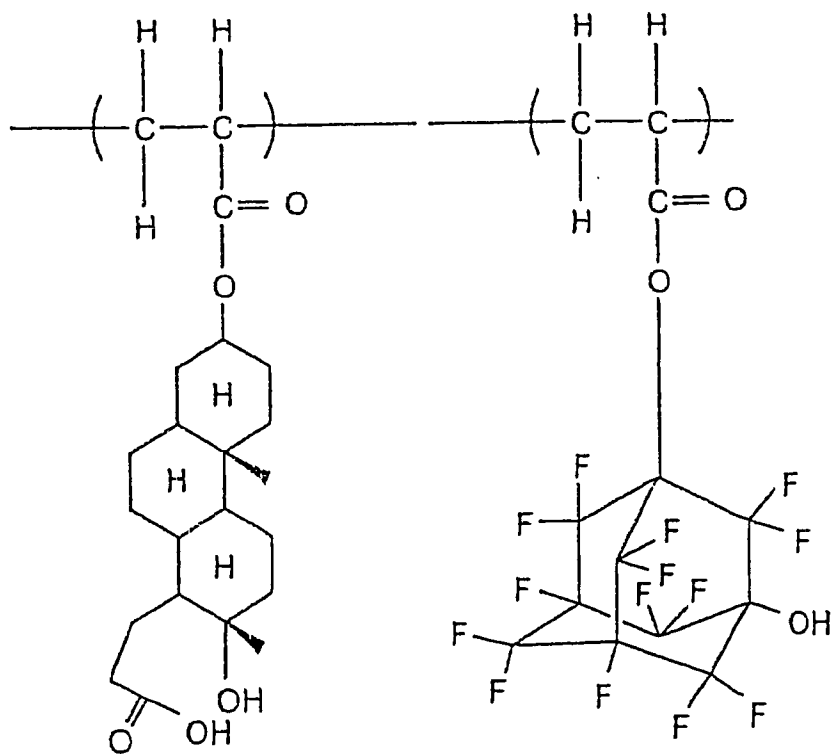
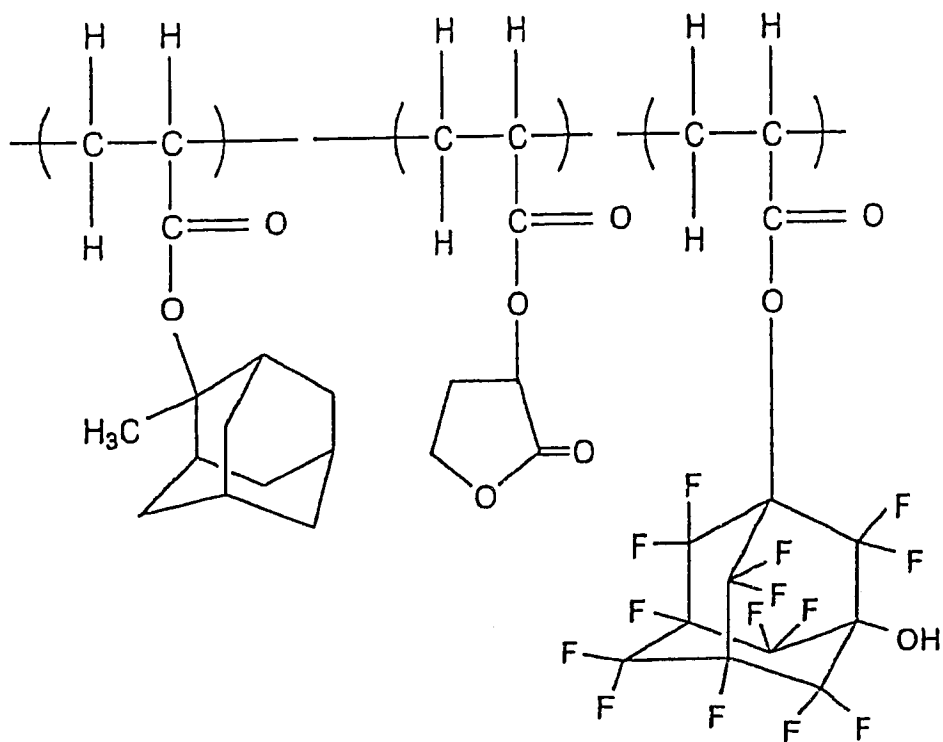
下述構造之化合物。



又，除上述者之外，尚可使用日本專利特開 2002-90997 號公報所揭示之含氟單環式聚合性單元。該日本專利特開 2002-90997 號公報所揭示之含氟單環式聚合物，係含有由以式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 所表示的化合物或其衍生物而成的二烯烴系單體 (a) 之單體單元、及含氟乙烯單元 (b) 之單體單元進行環化反應的環狀構造之重複單元，且具有源自含氟乙烯基單體之經嵌段 (block) 化的酸性基的含氟單環式聚合物。在此，上述式中，Y 表示伸甲基或氧原子。又，前述 (a) 之衍生物中含有烷基取代物及羥基取代物，取代烷基一般認為較佳為碳數 1 至 4 之低級烷基。此等第 2 之聚合性單元，如用為正型光阻時，必須作成具有酸解離性溶解抑制基的單元，而用為負型光阻時，則必須作成具有對酸為不溶基的單元。再者，為提高基板與光阻圖型間之密合性，視需要，將具有 γ -丁內酯基的單元，或更能改善透明性的四氟乙烯等，本發明

之高分子化合物作成三元、四元、五元之共聚物起見，可適當組合 2 種以上使用。在此，表示本發明之高分子化合物之具體例的構造式係如下所示。





又，前述酸解離性溶解抑制基而言，祇要是至今作為化學放大型正光阻之基所提案者，則並不限定，惟特別可舉：三級烷基，更具體可舉：如由第三丁基、第三戊基等之鏈狀烷基而成者，由 2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基等之環狀烷基及鏈狀烷基而成者等。

再者，前述對酸為不溶基而言，可例舉：如上述專利文獻 1 所記載之 δ -羥基羧酸般羥基羧酸因酸之作用而形成內酯者等。

本發明之高分子化合物，係含有上述之具有經高度氟化的脂環式基的聚合性單元，較佳為具有此聚合性單元及第 2 之聚合性單元者。而且，該高分子化合物可作為化學放大型之光阻之基幹聚合物，亦可作為溶解抑制劑使用。如作為溶解抑制劑使用時，如前述之作為正型光阻之基幹聚合物使用時般，必須為酸解離性溶解抑制基，而將其重量平均分子量作為 2,000 至 5,000 程度使用即可。其時，可與本發明之高分子化合物併用，亦可與其他周知之基幹聚合物組合使用。

又，本發明之高分子化合物，可依周知之聚合方法，典型的自由基引發聚合法而容易製造。例如，於四氫呋喃、乙酸乙酯、甲基異丁基甲酮、以及甲基乙基甲酮等的溶劑中溶解所需要單體，添加自由基引發聚合起始劑，並加熱即可。該聚合起始劑而言，可例舉：偶氮雙異丁腈（AIBN）（使用溫度：60 至 90℃）、2,2'-偶氮雙（2,4-二甲基丁腈）（使用溫度：45 至 70℃）、2,2'-偶氮雙（2-甲

基異丁腈) (使用溫度: 60 至 95°C)、第三丁基過辛酸酯 (使用溫度: 75 至 100°C)、1,1'-偶氮雙 (環己烷-1-腈) (使用溫度: 80 至 110°C)、1-[(1-重氮基-1-甲基乙基)偶氮]甲醯胺 (使用溫度: 95 至 120°C) 等, 而可以分別單獨或混合使用。特別是, AIBN 可以作為泛用性聚合起始劑而很適用。

然後, 將含有如此所得高分子化合物的反應液, 滴下於異丙醇、甲醇、水-正庚烷、正己烷等的多量弱溶劑中以析出高分子化合物。然後, 濾別所得析出物並乾燥, 即可得本發明之高分子化合物 (樹脂)。此過程雖然可省略, 惟在去除反應液中所殘存的未反應之單體或聚合起始劑上有效。如此等未反應物仍舊殘存時, 則由於對光阻性能可能有不良影響之故, 較佳為將此等去除。並在調製光阻組成物時, 需要同時調配酸產生劑成分。

本發明之光阻組成物中的酸產生劑成分而言, 可從周知之在來作為化學放大型光阻中的酸產生劑中適當選擇任意者以使用。

該酸產生劑之例而言, 可例舉: 二苯基碘鎗三氟代甲烷磺酸酯、(4-甲氧苯基) 苯基鎗三氟代甲烷磺酸酯、雙(對第三丁苯基) 碘鎗三氟代甲烷磺酸酯、三苯基鎗三氟代甲烷磺酸酯、(4-甲氧苯基) 二苯基鎗三氟代甲烷磺酸酯、(4-甲苯基) 二苯基鎗三氟代甲烷磺酸酯、(對第三丁苯基) 二苯基鎗三氟代甲烷磺酸酯、二苯基碘鎗三氟代甲烷磺酸酯、雙(對第三丁苯基) 碘鎗三氟代甲烷磺酸酯、三

苯基銻九氟代丁烷磺酸酯等之銻鹽等。此中較佳為以氟化烷基磺酸離子作為陰離子的銻鹽。

該酸產生劑成分，可以單獨使用 1 種酸產生劑，亦可組合 2 種以上使用。

該酸產生劑成分之使用量，係對基幹聚合物 100 質量份為 0.5 至 30 質量份、較佳為 1 至 10 質量份。如在 0.5 質量份以下時則不能充分實施圖型形成，而如超過 30 質量份時則不易製得均勻的溶液，且可能成為保存安定性降低的原因。

本發明之光阻組成物，係可將前述基幹聚合物、及前述酸產生劑成分、及視情況時之前述溶解抑制劑、以及後述的任意之成分溶解於有機溶劑中製造。

有機溶劑而言，祇要是能溶解前述各成分以作成均勻的溶液者即可使用，可從周知之在來作為化學放大系光阻中的溶劑中適當選擇 1 種或 2 種以上使用。

可例舉：丙酮、甲基乙基甲酮、環己酮、甲基異戊基甲酮、2-庚酮等之酮類；乙二醇、乙二醇-乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇-乙酸酯、丙二醇、丙二醇-乙酸酯、二丙二醇、或二丙二醇-乙酸酯之一甲基醚、一乙基醚、一丙基醚、一丁基醚或一苯基醚等之多元醇類及其衍生物；如二噁烷等的環式醚類；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、甲氧丙酸甲酯、乙氧丙酸乙酯等之酯類等。此等有機溶劑可以單獨使用，亦可以作為 2 種以上之混合溶劑使用。

特佳為丙二醇-甲基醚乙酸酯 (PGMEA) 或丙二醇-甲基醚 (PGME)，再者，此等與乳酸乙酯 (EL)、 γ -丁內酯等之羥基或具有內酯的極性溶劑之混合溶劑，由於可改善光阻組成物之保存安定性之故很合適。

又，本發明之光阻組成物中，為改善光阻圖型形狀、置放經時安定性等起見，再可作為任意之成分而含有周知之胺成分、較佳為二級低級脂肪族胺或三級低級脂肪族胺。

在此，低級脂肪族胺，係指碳數 5 以下之烷基或烷基醇之胺之意，而此二級或三級胺可例舉：三甲胺、二乙胺、三乙胺、二正丙胺、三正丙胺、三戊胺、三乙醇胺、三乙醇胺等，惟特佳為如三乙醇胺等的烷醇胺。

此等可以單獨使用，亦可以組合 2 種以上使用。又，此等胺，係對基幹聚合物成分，通常按 0.01 至 1 質量%之範圍使用。

本發明之光阻組成物中，需要時可再適當添加含有有混和性的添加劑，例如，為改良光阻膜之性能用的附加性樹脂、為改善塗佈性之用的表面活性劑、溶解抑制劑、可塑劑、安定劑、著色劑、光暈 (halation) 防止劑等。

(圖型形成方法)

其次，就光阻圖型形成方法加以說明。

首先，於矽晶圓等之基板上，使用旋塗器塗佈本發明之光阻組成物後，實施預烘焙。接著，使用曝光裝置等，

介由所需要的光罩圖型而對光阻組成物之塗膜實施選擇性曝光後，實施 PEB（曝光後焙燒）。接著，使用鹼顯像液以顯像處理後，使用純水以實施水漂洗。由此等一連串之操作而光阻組成物之塗膜將被圖型構成爲按照光罩圖型的形狀，而可得光阻圖型。

曝光所使用的波長，並不特別限定，而可使用：ArF 愛克斯瑪雷射、KrF 愛克斯瑪雷射、F₂ 愛克斯瑪雷射、EUV（超紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X 線、軟 X 線等的放射線以實施。本發明之光阻組成物，特別是對 F₂ 愛克斯瑪雷射有效。

在此，可於基板與光阻組成物之塗膜之間，亦可設置有機系或無機系之反射防止膜。

又，本發明之高分子化合物，可爲在側鏈上具有其脂環式基的經高度氟化之聚合性單元之單獨聚合物，亦可爲與第 2 聚合性單元的共聚物。如爲共聚物時，較佳爲在前者之單元爲 5 至 40 莫耳%、較佳爲 10 至 35 莫耳%、第 2 之聚合性單元爲 60 至 95 莫耳%、較佳爲 65 至 90% 之範圍。在此，第 2 之單體，可適當組合 2 種以上使用。

【實施方式】

〔實施例〕

以下，將說明本發明之實施例，惟此等實施例僅爲適當說明本發明之用的例示，而並不限定本發明者。

（樹脂合成例 1）

將 5.0g 之 1-全氟金剛烷基甲基丙烯酸酯溶解於 20ml 之四氫呋喃中，並添加 0.1g 之偶氮雙異丁腈。在 70°C 下加熱回流 5 小時後，滴下於 500ml 之甲醇中。濾別所析出的樹脂並實施減壓乾燥，製得白色粉狀之樹脂。此樹脂係具有如前述一般式 (2) 所示的聚合單元的高分子化合物。此樹脂之收量為 1g。又，此樹脂之重量平均分子量 (M_w) 為 8,000，而分散度 (M_w/M_n) 為 1.6。以下，將此樹脂簡稱為樹脂 1。

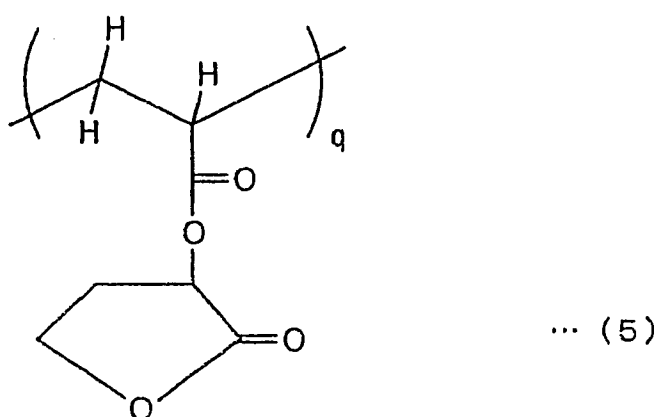
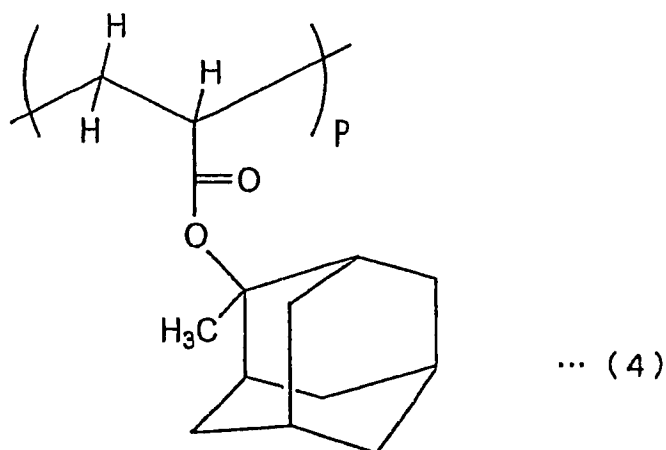
(樹脂合成例 2)

將 10.0g 之 3-羥基-1-全氟金剛烷基丙烯酸酯溶解於 50ml 之四氫呋喃中，並添加 0.1g 之偶氮雙異丁腈。在 70°C 下加熱回流 5 小時後，滴下於 1 ℓ 之正庚烷中。濾別所析出的樹脂並實施減壓乾燥，製得樹脂。此樹脂係具有如前述一般式 (3) 所示的聚合單元的高分子化合物。此樹脂之收量為 5.1g。又，此樹脂之重量平均分子量 (M_w) 為 4,800，而分散度 (M_w/M_n) 為 1.28。以下，將此樹脂簡稱為樹脂 2。

(樹脂合成例 3)

將 4.40g 之 2-甲基-2-金剛烷基丙烯酸酯、3.12g 之 γ -丁內酯丙烯酸酯、以及 4.74g 之 3-羥基全氟金剛烷基丙烯酸酯溶解於 50ml 之四氫呋喃中，並添加 0.61g 之偶氮雙異丁腈。在 70°C 下加熱回流 5 小時後，滴下於 1 ℓ

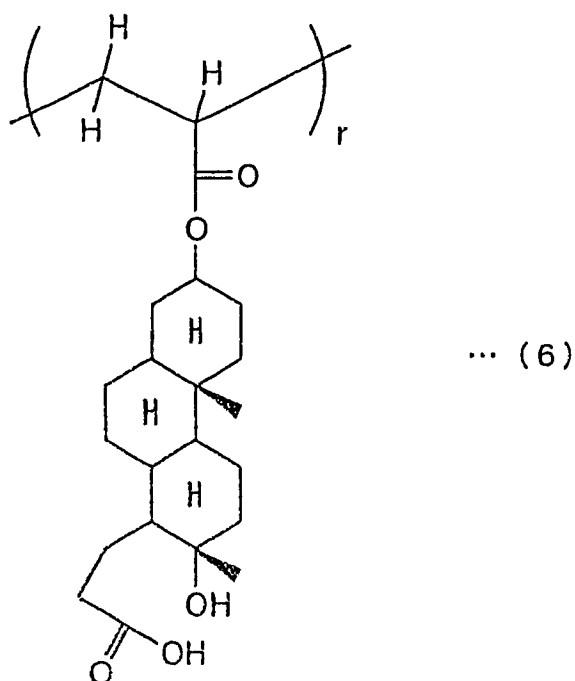
之正庚烷中。濾別所析出的樹脂並實施減壓乾燥，製得樹脂。此樹脂係具有分別如下述一般式 (4) 及 (5) 及前述一般式 (3) 所示的 3 種聚合單元的高分子化合物。此樹脂之收量為 7.0g。又，此樹脂之重量平均分子量 (Mw) 為 5,100，而分散度 (Mw/Mn) 為 2.37。以下，將此樹脂簡稱為樹脂 3。在此，下述一般式 (4)、(5) 中，p 及 q 表示任意之整數。另外，此高分子化合物係作為正型光阻之基幹聚合物或溶解抑制劑有用者。



(樹脂合成 4)

將 2.8g 之內酯單體、及 2.4g 之 3-羥基全氟金剛烷基丙烯酸酯溶解於 90ml 之四氫呋喃中，並添加 0.15g 之偶

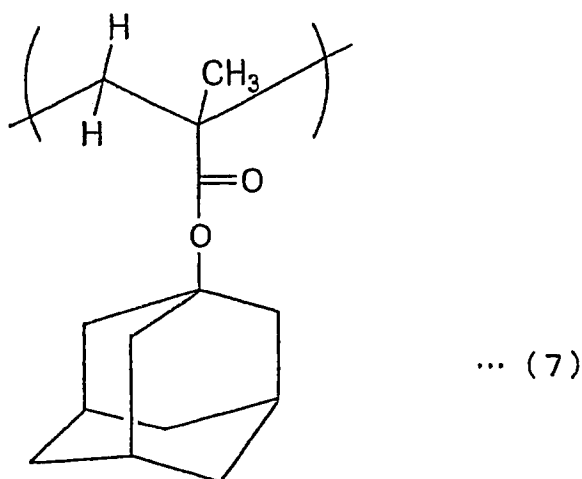
氮雙異丁腈。在 70°C 下加熱回流 5 小時後，滴下於 1 ℓ 之正庚烷中。過濾所生成的固態物後，在 40°C 真空乾燥 3 小時。將所得樹脂 3.0g 溶解於 100ml 之四氫呋喃中，並添加 110g 之 TMAH (氫氧化四甲基銨)。在室溫下攪拌 6 小時後，以 0.04N 之 HCl (鹽酸) 中和。使用乙酸乙酯萃取被加水分解的樹脂。使用純水洗淨有機層後，滴下於 1 ℓ 之正庚烷中。濾別所析出的樹脂，並在 30°C 下實施真空乾燥 2 小時，製得樹脂。此樹脂係具有在下述一般式 (6) 及前述化學式 (3) 所示的 2 種聚合單元的高分子化合物。此樹脂之收量為 1.5g。又，此樹脂之重量平均分子量 (M_w) 為 1,200，而分散度 (M_w/M_n) 為 1.79。以下，將此樹脂簡稱為樹脂 4。在此，下述一般式 (6) 中， r 為任意之整數。在此，此高分子化合物係作為負型光阻之基幹聚合物而有用。



(26)

(比較樹脂合成例 1)

將 10.0g 之 1-金剛烷基甲基丙烯酸溶解於 50ml 之四氫呋喃中，並添加 0.5g 之偶氮雙異丁腈。在 70℃ 下加熱回流 5 小時後，滴下於 1 ℓ 之甲醇中。濾別所析出的樹脂，並實施減壓乾燥，製得樹脂。此樹脂係具有在下述一般式 (7) 所示的聚合單元的高分子化合物。此樹脂之收量為 8.0g。又，此樹脂之重量平均分子量 (Mw) 為 6,000，而分散度 (Mw / Mn) 為 1.5。以下，將此樹脂簡稱為比較樹脂 1。

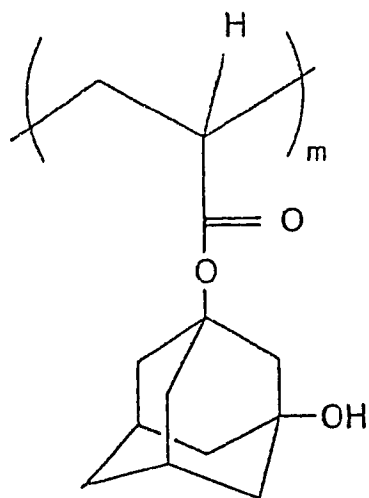


(比較樹脂合成例 2)

將 10.0g 之 3-羥基-1-金剛烷基丙烯酸酯溶解於 50ml 之四氫呋喃中，並添加 0.5g 之偶氮雙異丁腈。在 70℃ 下加熱回流 5 小時後，滴下於 1 ℓ 之甲醇中。濾別所析出的樹脂，並實施減壓乾燥，製得白色粉狀之樹脂。此樹脂係具有在下述一般式 (8) 所示的聚合單元的高分子化合物。此樹脂之收量為 8.0g。又，此樹脂之重量平均分子量 (Mw) 為 6,100，而分散度 (Mw / Mn) 為 2.8。以下，將

(27)

此樹脂簡稱為比較樹脂 2。



(8)

(實施例 1)

樹脂之透明性 (吸收係數) 之測定

分別將樹脂 1 及比較樹脂 1 溶解於甲苯中，分別將樹脂 2 及比較樹脂 2 溶解於 PGME (丙二醇-甲基醚) 中，並分別將此等 4 種樹脂溶液按能乾燥後之膜厚能成為 $0.1 \mu\text{m}$ 之方式塗佈於氟化鎂晶圓上。將此等塗佈膜，分別在 130°C 下於直接熱板 (direct hot plate) 上預烘燒 (Pre Bake) 以形成 4 種樹脂膜。使用真空紫外分光光度計 (日本分光 (股) 製) 測定如此方式所形成的各樹脂膜對波長 157nm 及 193nm 之各光的透明性 (吸收係數)。其結果為如表 1 所示。

表 1

| | 吸收係數 (abs / μ m) | |
|--------|------------------------|-----------|
| | 157nm 波長光 | 193nm 波長光 |
| 樹脂 1 | 2.42 | 0.20 |
| 樹脂 2 | 2.66 | 0.21 |
| 比較樹脂 1 | 6.52 | 0.32 |
| 比較樹脂 2 | 6.91 | 0.31 |

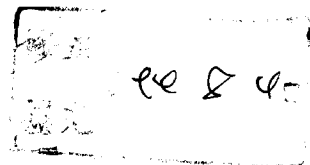
從表 1 可知，本發明之高分子化合物，係在來透明性之確保困難之對波長 157nm 之 F₂ 愛克斯瑪光的透明性非常良好，因而可理解能用為構成次世代光阻組成物用之基幹聚合物或溶解抑制製的聚合物之情況。

(實施例 2)

使用 ArF 正型曝光的解相性之確認

將 3-羥基-1-全氟金剛烷基丙烯酸酯作為聚合單元所含有的樹脂 3 用為基幹聚合物，按如下所示，添加作為酸產生劑的三苯基銻全氟丁烷磺酸酯 (TPS-PFBS) 及作為消化體 (quencher) 的三乙醇胺，並將 PGMEA (丙二醇-甲基醚乙酸酯) 作為溶劑，調製正型光阻組成物。

| | |
|---------------|---------|
| 樹脂 3 | 100 重量份 |
| 酸產生劑：TPS-PFBS | 2.5 重量份 |
| 消化體：三乙醇胺 | 0.2 重量份 |
| 溶劑：PGMEA | 900 重量份 |



(29)

依使用 ArF 愛克斯瑪雷射光的曝光確認使此正型光阻組成物製膜化的正型用光阻之解相性。將所測定的解相力及曝光量表示於下述之表 2 中。

(實施例 3)

依 ArF 負型曝光的解相性之確認

將 3-羥基-1-全氟金剛烷基丙烯酸酯作為聚合性單元所含有的樹脂 4 作為基幹聚合物，按如下所示，添加作為酸產生劑的三苯基銻全氟甲烷磺酸酯 (TPS-PFMS) 與三苯基銻全氟丁烷磺酸酯 (TPS-PFBS) 及作為消化體的 4-苯基吡啶，將 PGME 及純水作為溶劑，調製負型光阻組成物。

| | |
|---------------|----------|
| 樹脂 4 | 100 重量份 |
| 酸產生劑：TPS-PFMS | 1.0 重量份 |
| 酸產生劑：TPS-PFBS | 0.68 重量份 |
| 消化體：4-苯基吡啶 | 0.2 重量份 |
| 溶劑：PGME | 1000 重量份 |
| 純水 | 80 重量份 |

依使用 ArF 愛克斯瑪雷射光的曝光確認使此負型光阻組成物製膜化的負型用光阻之解相性。將所測定的解相力及曝光量表示於下述之表 2 中。在此，表中，PB 表示曝光前所實施的預焙燒處理 (Pre Bake)，而 PEB 表示曝光後所實施的加熱處理 (Post Exposure Bake) 之意。

表 2

| | 光阻膜厚 (nm) | PB/PEB 溫度(°C) | ArF 曝光 解相力(nm) | ArF 曝光 敏感度(mJ/cm ²) |
|-------|--------------|------------------|-------------------|------------------------------------|
| 實施例 2 | 300 | 130/130 | 160 | 18 |
| 實施例 3 | 250 | 100/120 | 160 | 17 |

如表 2 所示，含有本發明之高分子化合物的本發明之光阻組成物，係具有優異的解相力及曝光敏感度，而可理解為此等特性係源自作為基幹聚合物所使用的本發明之高分子化合物對 ArF 愛克斯瑪雷射光的優異的透明性者。從此可知，在 F₂ 愛克斯瑪雷射方面亦可得同樣效果。

另外，在前述實施例中，係表示將本發明之高分子化合物作為光阻組成物之基幹聚合物使用的例，惟可知亦能將重量平均分子量控制為更小者作為需要時添加於光阻組成物的溶解抑制劑使用。

〔發明之效果〕

如上所說明，本發明之高分子化合物，係含有具有脂環式基的聚合性單元而成的高分子化合物，其特徵為：前述脂環式基係經高度氟化者，並對波長 157nm 之光具有吸收係數 $3.0 \mu\text{m}^{-1}$ 以下之透明性。

因而，如使用本發明，則可提供可用為次世代之微細加工用之光阻組成物之具有高透明的高分子化合物，具有該高分子化合物的光阻組成物及溶解抑制劑。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：高分子化合物、含該高分子化合物之光阻組成物及溶解抑制劑

本發明提供：可用為下世代之微細加工用之光阻組成物之具有高透明性的高分子化合物；將該高分子化合物作為基幹聚合物使用的光阻組成物；以及從前述高分子化合物所構成的溶解抑制劑。詳言之，

為確保耐蝕刻性而使側鏈部分具有脂環式基之同時，使該脂環式基之環上之氫原子高度氟化，以對波長 157nm 之光確保吸收係數 $3.0 \mu\text{m}^{-1}$ 以下之透明性。脂環式基較佳為作成多環式，而由氟的高度的取代係需要對環上之所有氫原子均加以取代，亦即作成全氟脂環式基。將此高分子化合物作為基幹聚合物以構成光阻組成物，再從該高分子化合物構成溶解抑制劑。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

- 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

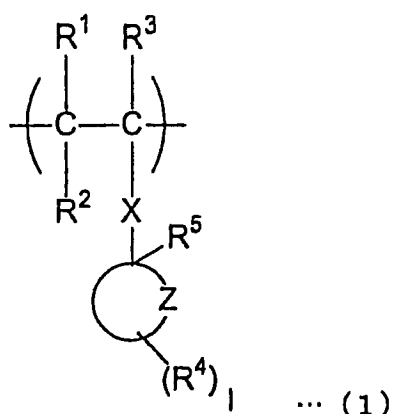
拾、申請專利範圍

第 92130281 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 97 年 10 月 21 日修正

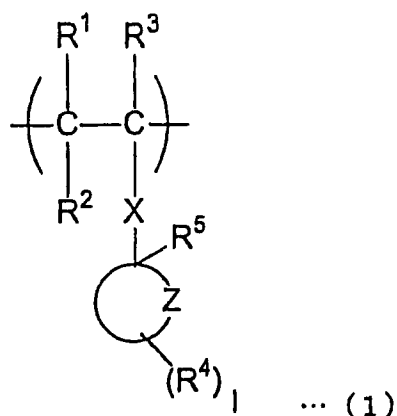
1. 一種高分子化合物，其特徵為以 5~40 莫耳% 之比例具有下述一般式 (1)



(式中，X 為羧酸之酯基 (-COO-)、以圓圈所圍繞的 Z 為經高度氟化的脂環式基，而 R¹、R² 分別獨立地為氫原子或氟原子、R³ 為 1 種選自氫原子、甲基或氟原子、R⁴ 為羥基、R⁵ 為 1 種選自氫原子、低級烷基、氟原子或氟化低級烷基，而 l 為 0 至 3 之整數)，

所示聚合性單元之高分子化合物，對波長 157nm 之光具有吸收係數 3.0 μm⁻¹ 以下之透明性者。

2. 一種高分子化合物，其特徵為由具有下述一般式 (1)



(式中，X 為羧酸之酯基 (-COO-)、以圓圈所圍繞的 Z 為經高度氟化的脂環式基，而 R¹、R² 分別獨立地為氫原子或氟原子、R³ 為 1 種選自氫原子、甲基或氟原子、R⁴ 為羥基、R⁵ 為 1 種選自氫原子、低級烷基、氟原子或氟化低級烷基，而 1 為 0 至 3 之整數)，

所示聚合性單元所成之高分子化合物，對波長 157nm 之光具有吸收係數 3.0 μm⁻¹ 以下之透明性者。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物，其中該脂環式基之環上所有氫原子均為經氟化者。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物，其中該脂環式基係多環式基。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物，其中該脂環式基在環上具有親水性基。

6.如申請專利範圍第 4 項之高分子化合物，其中該脂環式基係金剛烷基。

7.如申請專利範圍第 5 項之高分子化合物，其中該脂環式基係金剛烷基。

8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物，其中該聚合性單元係從丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯所衍生的單元

9.如申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物，其中該聚合性單元係從乙烯基醚所衍生的單元。

10.如申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物，其進而具有第 2 聚合性單元。

11.如申請專利範圍第 10 項之高分子化合物，其中該第 2 聚合性單元具有酸解離性基。

12.如申請專利範圍第 10 項之高分子化合物，其中該第 2 聚合性單元具有對酸的不溶基。

13.如申請專利範圍第 10 項之高分子化合物，其中該第 2 聚合性單元係從丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯所衍生的聚合性單元。

14.如申請專利範圍第 10 項之高分子化合物，其中該第 2 聚合性單元係從乙烯性雙鍵所衍生的聚合性單元。

15.如申請專利範圍第 6 項之高分子化合物，其中該金剛烷基係全氟金剛烷基。

16.一種光阻組成物，其特徵為，含有如申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物者。

17.一種光阻組成物，其特徵為，含有如申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物作為基幹聚合物者。

18.一種光阻組成物，其特徵為，含有如申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物作為溶解抑制劑者。

19.一種光阻用溶解抑制劑，其特徵為，含有如申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物者。