

公告本

申請日期	86.12.17
案 號	86119005
類 別	70350000

A4
C4

464788

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	光阻劑共聚物，光阻劑組成物，其製備方法及光阻劑圖案形成方法
	英 文	A photoresist copolymer, a photoresist composition, their preparing methods and a photoresist pattern forming method
二、發明 創作人	姓 名	(1) 鄭 載 昌 (2) 卜 詰 圭 (3) 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

464788

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

韓國(地區) 申請專利，申請日期：1996.12.20. 案號：KR96-68906，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(1)

發明的背景

發明的領域

本發明大體上係有關一種使用用於深紫外光(以下簡稱"DUV")光之共聚物的光阻劑和製備該光阻劑的方法,且詳而言之,係有關一種光阻劑共聚物,其對於藉由使用DUV光之微影術方法容易地形成高積體半導體裝置可允許容的精細圖案是有效的。

先前技藝的說明

當然地,最近突破之高積體半導體裝置極依賴微影術的進步。對於此點,DUV例如KrF或ArF,被發展成光源,需要新穎的光阻劑。現在,化學擴大類型光阻劑被廣泛地用來做DUV光。

典型地,用於DUV光的該種化學擴大型光阻劑包含聚合物,溶劑,光酸產生劑和其他的添加劑。

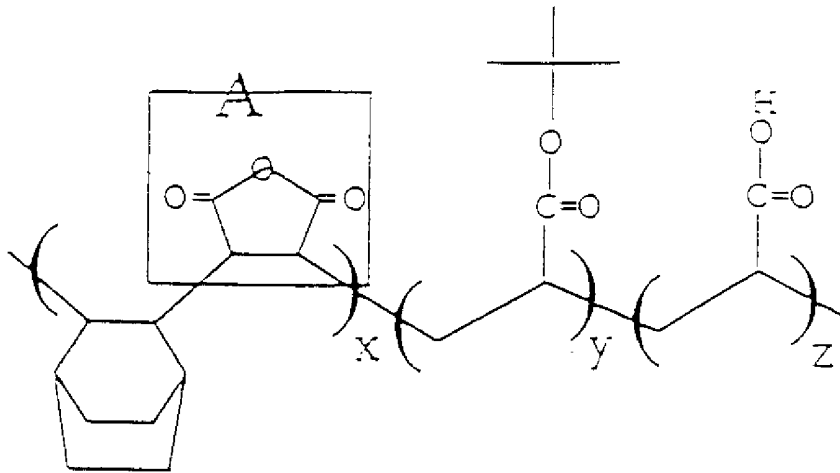
為了使用ArF當做光源,對於許多觀點,包括,例如,對ArF光是透明的,抗蝕刻性,2.38%四甲基氫氧化銨(TMAH)中顯影性和黏著性,光阻劑的聚合物是適任的。

然而,合成具有該性質的聚合物是困難的。例如,具有聚丙烯酸酯當做主鏈之樹脂容易合成但是在抗蝕刻性和顯影上很差。抗蝕刻性可藉由將脂族環狀單元引至主鏈中而改良,然而,主鏈由脂族環狀單元單獨所組成之鏈是非常困難獲得。

另一實施例為習知光阻劑包含以下列化學式I表示的

五、發明說明(一)

脂族環狀聚合物：



其中，x，y和z各表示0到99.9範圍之聚合度。在式I，“A”部分，酐，用來聚合脂族環烯烴基。然而，這個酐部分，對於2.38% TMAH非常易溶解的，雖然它沒被曝露在光中。酐的溶解度問題可藉由增加y比例來克服，亦即，藉由增加三級丁基的部份。然而，相當地，z比例減少。因為光阻劑的黏著性極視此比例而定，所以產生的光阻劑在製圖時不利地從晶圓釋出。

為了克服式I的缺點，一種二成分系統被發展出來，其中使用在光阻劑樹脂之約30%的量之膽固醇化合物作為分解抑制劑。然而，包含如上所述之分解抑制劑的該種分子結構，基本上不可能在光阻劑中。

五、發明說明(4)

上述習知的技術允許脂族環烯烴之容易的聚合，但是所得到之共聚物的分子結構不穩定，所以不適合當做光阻劑樹脂使用。依次，習知技術的光阻劑產生用於半導體裝置之製圖方法的困難，有害影響所產生的半導體裝置之性質和可信度。結果，高積體半導體裝置使用上述習知技術是很困難的。

發明的摘要

因此，本發明的一個目的是克服該等先前技藝中所遇到的上述問題和提供一種用於DUV光之光阻劑共聚物，使用其可允許在使用DUV光之微影方法中可容易地獲得用於積體半導體裝置之精細圖形。

提供一種用於DUV光之光阻劑共聚物是本發明另一目的，使用其該等半導體裝置的性質和可信度可被改良。

本發明進一步的目的是提供一種製備用於DUV光的光阻劑共聚物的方法。

根據本發明的一個觀點，係提供一種用於DUV光的光阻劑共聚物，其從至少二個選自包括2-環戊烯-1-乙酸，2-環戊烯-1-(乙酸第三-丁酯)，雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸第三-丁酯，雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸，5-原冰片烯-2-羧酸第三-丁酯，5-原冰片烯-2-羧酸，環戊烯，環己烯，原冰片烯，和原冰片烯-2-甲醇之脂族環烯烴聚合。

根據本發明另一觀點，係提供一種製備用於DUV光的光阻劑共聚物的方法，至少二個脂族環烯烴在惰性氣體大

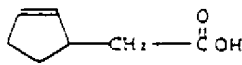
五、發明說明(4)

氣引發劑存在下於約 60-200°C 之溫度和 50-200 大氣壓之壓力聚合。

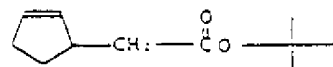
發明的詳細說明

本發明係關於一種用於 DUV 光的光阻劑共聚物，從至少二個脂族環烯烴聚合。他們在惰性蒙氣、引發劑存在下及高溫和高壓下反應。為此，可使用壓力反應器。在本發明中，此聚合作用在約 60-200°C 和 50-200 大氣壓下進行。

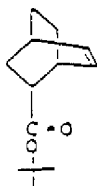
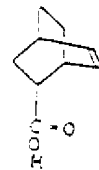
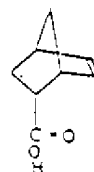
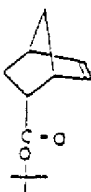
有用的脂族環烯烴的實例包括見於下列化學式 II 的化合物：



2-環戊烯-1-乙酸



2-環戊烯-1-(乙酸第三-丁酯)

雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-
羧酸第三-丁酯雙環[2,2,2]辛-5-烯-
2-羧酸

五、發明說明()

5-原冰片烯-2-羧酸第三-丁酯

5-原冰片烯-2-羧酸



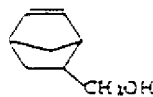
環戊烯



環己烯



原冰片烯



原冰片烯-2-甲醇

這些脂族環烯烴在高溫和高壓下可快速地共聚合且該等如此獲得之共聚物顯示優異的膠黏性以及在2.38% TMAH水溶液中顯影。

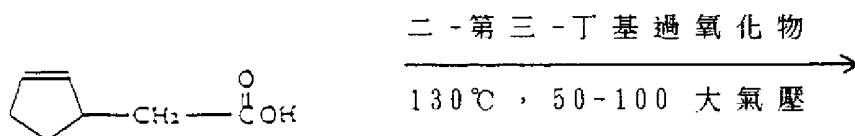
本發明從下列舉例說明的實施例的觀點獲得較好的了解，但是不被解釋為限制本發明。

實施例 I

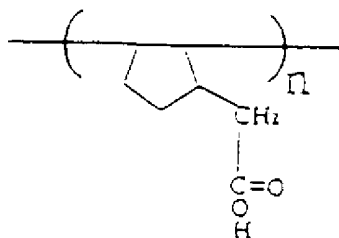
這個實施例提供脂族環狀化合物的聚合成同元聚合物，具有舉例說明本發明的聚合方法之目的。

2-環戊烯-1-乙酸 在氧化二-第三-丁基過存在下於約130 °C 溫度和50-100大氣壓的壓力下聚合，如下列反應式

III 表示：



五、發明說明 (b)



其中 n 表示聚合度。通常，聚合脂族環烯烴是非常困難的。然而，如在反應式所看到的，脂族環烯烴根據本發明可容易地被聚合。在這反應中，過氧化二-第三-丁基扮演當做引發劑的角色。產物同元聚合物具有從約 3,000 到 200,000 範圍之分子量。當以 10 大氣壓從 50 大氣壓連續增加時，於 80 大氣壓，產率是 40% 和於 100 大氣壓產率為 60%。

同樣地，選自化學式 II 的其他脂族環狀化合物可被共聚合。

由反應實施例 I 的同元聚合物製造之光阻劑薄膜因為同元質聚合物中缺乏分解抑制劑而當使用 2.38% TMAH 水溶液顯影時，不能防止未曝光區域被溶解。

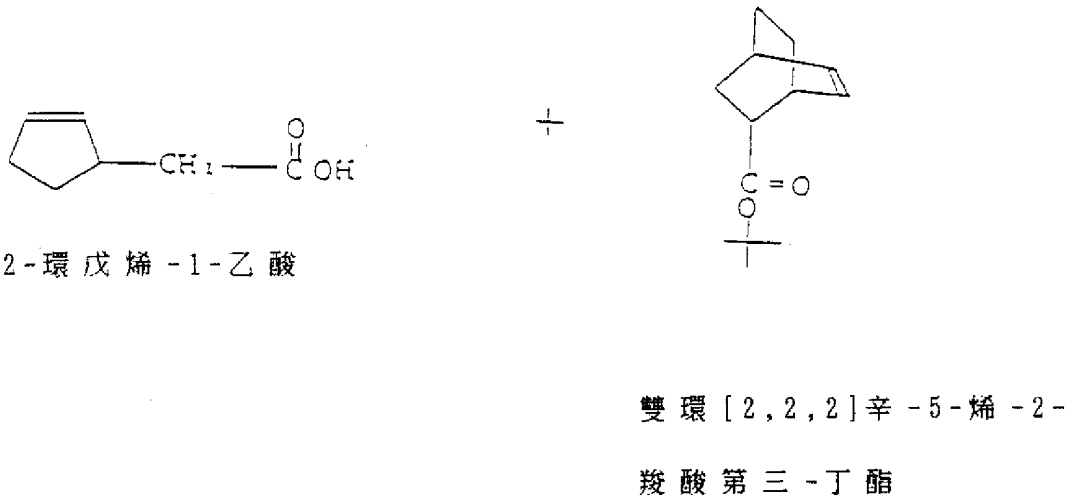
實施例 II

聚(雙環 [2.2.2] 辛 -5-烯 -2-羧酸第三 -丁酯 / 2-環戊烯 -1-乙酸) 的合成

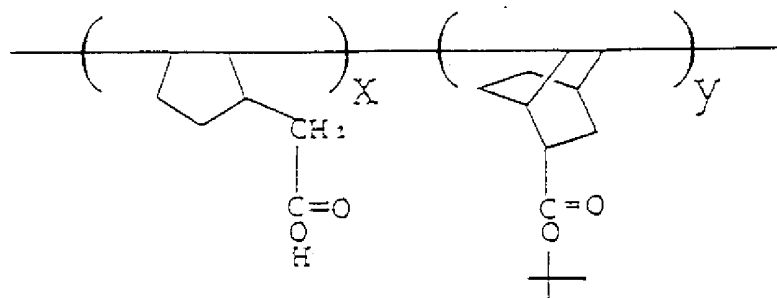
四氫呋喃 (50 克)，2-環戊烯 -1-乙酸 (0.1 莫耳) 和雙環 [2.2.2] 辛 -5-烯 -2-羧酸第三 -丁酯 (0.9 莫耳) 及二 -第三 -丁基過氧化物 (10 克) 加至反應釜中且調節壓力至 70 atm，

五、發明說明 (7)

溫度 130 °C，以下列反應式 IV 表示：



二-第三-丁基過氧化物
 130 °C，50-100 大氣壓



其中 x 和 y 各表 0 到 99.9 範圍之聚合度。24 小時之後，將產物溶液沈澱於乙醚中。藉由過濾及於真空烘箱中乾燥完成純化。產率 = 13%。Mw = 6320。

實施例 III

藉由與實施 II 相同的方法製備下列化學式 3A 聚 (5-原冰片烯-2-羧酸第三-丁酯-共-2-環戊烯-1-乙酸)，除了使用 0.9 莫耳之 5-原冰片烯-2-羧酸第三-丁酯取代 0.9 莫耳

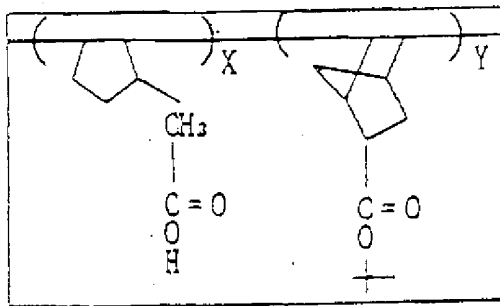
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(8)

之雙環[2.2.2]-辛-5-烯-2-羧酸第三-丁酯之外。產率
=23%。Mw=7500。

<化學式3A>



X=0.08, Y=0.92莫耳進料比。

實施例 IV

光阻劑之調配

將2克之聚(環雙[2.2.2]-辛-5-烯-2-羧酸第三-丁酯, 0.03克之三苯基銻三氟甲烷磺酸塩(friflate), 及8克之2-庚酮混合1天, 及將所得混合物經 $0.10\mu\text{m}$ 過濾器過濾以得到一種光阻劑組成物。將如此所得之光阻劑組成物旋轉塗佈於矽晶圓上(厚度: $0.6\mu\text{m}$), 及於 140°C 軟烤90秒。然後, 在以具有0.1至40毫焦耳/公分²之光使用ArF雷射曝光器照射之後, 該晶圓於 140°C 再次後烘烤90秒。當後烘烤完成時, 其於2.38%TMAH水溶液顯影40秒。獲得如圖1所示之於45毫焦耳/公分²之0.17 L/S圖案。

實施例 V

光阻劑之調配

五、發明說明(9)

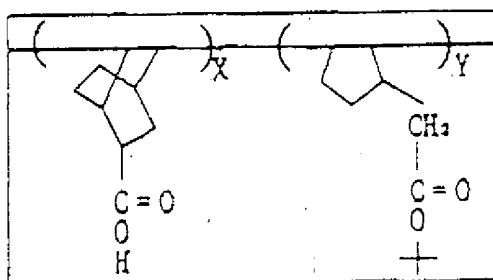
重複根據實施例 IV 之步驟，但使用由實施例 III 所得之光阻劑聚合物，取代實施例 II 所得之聚合物。獲得如圖 2 所示之於 32 毫焦耳/公分² 之 0.17 L/S 圖案。

實施例 VI

50 克四氫呋喃(作為溶劑)，66 克 2-環戊烯-1-(乙酸第三丁酯)(作為第一單體)，9 克雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸(作為第二單體)及 10 克過氧化第三丁基被加至反應釜中且調節壓力至 70 atm，溫度 130℃。

在 24 小時反應之後，將產物溶液沈澱於乙醚中。藉由過濾及真空烤箱中乾燥完成純化，而獲得聚(雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸/2-環戊烯-1-(乙酸第三酯))，其表示為下列化學式 6A。

<化學式 6A>



X:Y=14 莫耳%:86 莫耳%

產率=13%，Mw=7800

此外，改變第一及第二共單體之份量，亦可得到具有 X:Y=(4-24) 莫耳%:(76-96) 莫耳%之化學式 6A 的共聚物。

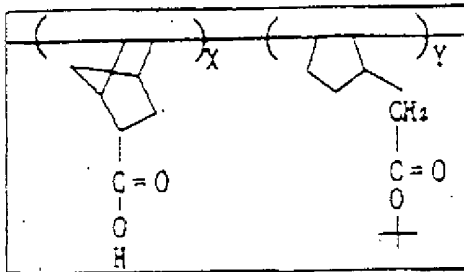
五、發明說明(10)

實施例 VII

50克四氫呋喃(作為溶劑), 68克2-環戊烯-1-(乙酸第三丁酯)(作為第一單體), 7克5-原冰片烯-2-羧酸(作為第二單體)及10克過氧化第三丁基被加至反應釜中且調節壓力至70atm, 溫度130℃。

在24小時反應之後, 將產物溶液沈澱於乙醚中。藉由過濾及真空烤箱中乾燥完成純化, 而獲得聚(5-原冰片烯-2-羧酸/2-環戊烯-1-(乙酸第三酯)), 其表示為下列化學式7A。

<化學式 7A>



X:Y=12莫耳%:88莫耳%

產率=15%, Mw=8500

此外, 改變第一及第二共單體之份量, 亦可得到具有X:Y=(2-22)莫耳%:(78-98)莫耳%之化學式7A的共聚物。

實施例 VIII

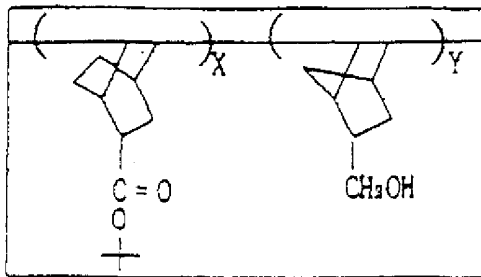
50克四氫呋喃(作為溶劑), 19克原冰片烯-2-甲醇(作為第一單體), 56克雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸第三-丁

五、發明說明 (八)

酯 (作為第二單體) 及 10 克過氧化第三丁基被加至反應釜中且調節壓力至 70 atm, 溫度 130°C。

在 24 小時反應之後, 將產物溶液沈澱於乙醚中。藉由過濾及真空烤箱中乾燥完成純化, 而獲得聚 (雙環 [2,2,2] 辛 -5-烯 -2-羧酸第三 -丁酯 / 原冰片烯 -2-甲醇), 其表示為下列化學式 8A。

<化學式 8A>



X:Y=64 莫耳 %:36 莫耳 %

產率 = 17%, Mw=6600

此外, 改變第一及第二共單體之份量, 亦可得到具有 X:Y=(54-74) 莫耳 %:(26-46) 莫耳 % 之化學式 8A 的共聚物。

實施例 IX

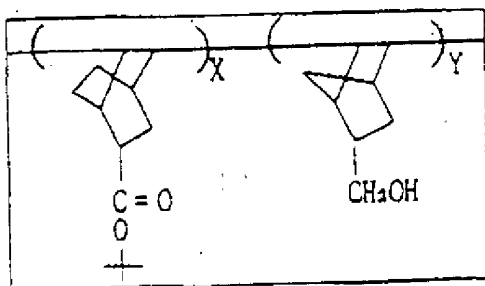
50 克四氫呋喃 (作為溶劑), 20 克原冰片烯 -2-甲醇 (作為第一單體), 55 克雙環 [2,2,2] 辛 -5-烯 -2-羧酸第三 -丁酯 (作為第二單體) 及 10 克過氧化第三丁基被加至反應釜中且調節壓力至 70 atm, 溫度 130°C。

在 24 小時反應之後, 將產物溶液沈澱於乙醚中。藉由

五、發明說明 (2)

過濾及真空烤箱中乾燥完成純化，而獲得聚(雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸第三丁酯/2-環戊烯-1-(乙酸第三酯))，其表示為下列化學式 9A。

<化學式 9A>



X:Y=64莫耳%:36莫耳%

產率=16%，Mw=8300

此外，改變第一及第二共單體之份量，亦可得到具有 X:Y=(54-74)莫耳%:(26-46)莫耳%之化學式 9A 的共聚物。

為了此目的，反應物被進料至壓力反應器中，接著加入引發劑。可使用其他的一般引發劑，例如過氧化第三-丁基，過氧化二苯甲醯取代過氧化二-第三-丁基。然後，壓力反應器維持於 130°C 和加壓至 50-100 大氣壓，以開始聚合作用。如此獲得之共聚物具有分子量約 3,000 到 200,000。

同樣地，選自化學式 II 的其他二個脂族環狀化合物可被共聚合。

如上所述，二個或更多脂族環狀化合物可容易地在高

五、發明說明(17)

壓和高溫被聚合成光阻劑共聚物，使用其可允許在使用 DUV 光之微影方法中容易地形成用於高積體半導體裝置的精細圖形。

本發明已藉由舉例方式說明，且應了解的是所使用之用詞意欲用以說明而非限制之性質。

從上述教示之觀點本發明之許多的修正和變化是可能的。因此應了解是在附加的申請專利範圍內，本發明可在不同於詳細說明之條件下實施。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

光阻劑共聚物，光阻劑組成物，其製備方法及光阻劑圖案形成方法

本發明揭示一種用於DUV光之光阻劑共聚物，使用其可在使用DUV光之微影方法可容易地獲得用於高積體半導體裝置可允許之精細圖形。該光阻劑共聚物，其包括至少二個選自包括2-環戊烯-1-乙酸，2-環戊烯-1-(乙酸第三-丁酯)，雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸第三-丁酯，雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸，5-原冰片烯-2-羧酸第三-丁酯，5-原冰片烯-2-羧酸，環戊烯，環己烯，原冰片烯，和原冰片烯-2-甲醇之脂族環烯烴聚合。

英文發明摘要(發明之名稱: A photoresist copolymer, a photoresist composition, their preparing methods and a photoresist pattern forming method)

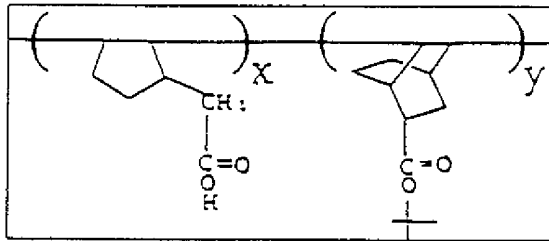
There is disclosed a photoresist copolymer for DUV light, with which the fine patterns allowable for the high integration of semiconductor devices can be easily obtained in a microlithography process using DUV light. The photoresist copolymer comprising at least two alicyclic olefins selected from the group including 2-cyclopentene-1-acetic acid, 2-cyclopentene-1-(t-butyl acetate), t-butyl bicyclo[2,2,2]oct-5-ene-2-carboxylate, bicyclo[2,2,2]oct-5-ene-2-carboxylic acid, t-butyl 5-norbornene-2-carboxylate, 5-norbornene-2-carboxylic acid, cyclopentene, cyclohexene, norbornylene, and norbornylene-2-methanol.

六、申請專利範圍

1. 一種光阻劑共聚物，其選擇自以下所組成之族群：

(a) 聚(雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸第三-丁酯/2-環戊烯-1-乙酸)，其表示為下列化學式 2A；

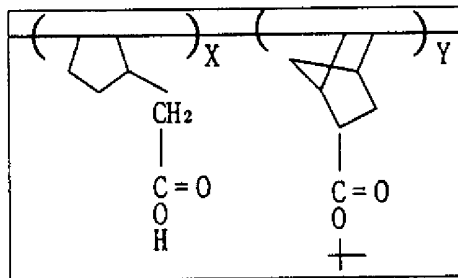
<化學式 2A>



$X=0.09$ ， $Y=0.91$ 莫耳進料比，

(b) 聚(5-原冰片烯-2-羧酸第三-丁酯/2-環戊烯-1-乙酸)，其表示為下列化學式 3A；

<化學式 3A>



$X=0.08$ ， $Y=0.92$ 莫耳進料比，

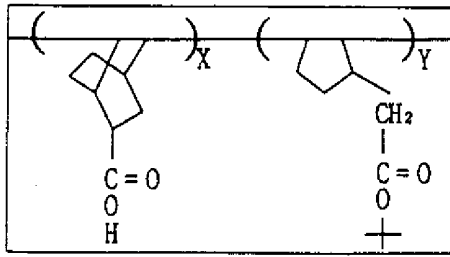
(c) 聚(雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸/2-環戊烯-1-(乙酸第三丁酯))，其表示為下列化學式 6A；

<化學式 6A>

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

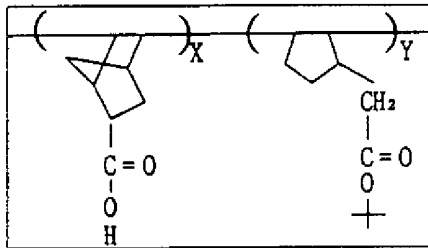
六、申請專利範圍



X:Y=14莫耳%:86莫耳%，

(d) 聚(5-原冰片烯-2-羧酸/2-環戊烯-1-(乙酸第三-丁酯))，其表示為下列化學式 7A

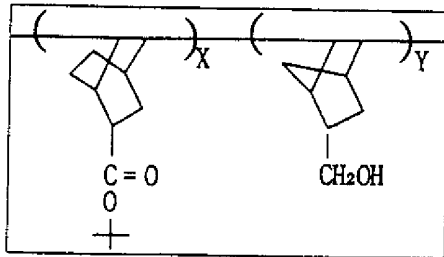
<化學式 7A>



X:Y=12莫耳%:88莫耳%，

(e) 聚(雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸第三-丁酯/原冰片烯-2-甲醇)，其表示為下列化學式 8A，

<化學式 8A>



X:Y=64莫耳%:36莫耳%，

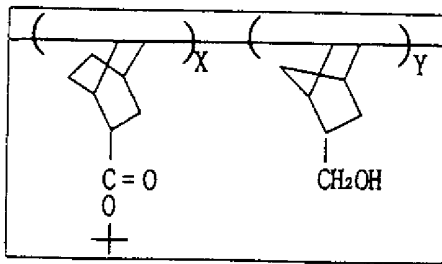
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

六、申請專利範圍

(f) 聚(雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸第三丁酯/原冰片烯-2-甲醇)，其表示為下列化學式 9A，

<化學式 9A>



X:Y=64莫耳%:36莫耳%。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的光阻劑共聚物，其中該光阻劑共聚物具有 3,000 到 200,000 之分子量。
3. 一種製備根據申請專利範圍第 1 項之光阻劑共聚物的方法，其包括下列的步驟 (i) 至 (iv)：

(i) 將至少二個選自包括 2-環戊烯-1-乙酸， 2-環戊烯-1- (乙酸第三-丁酯)， 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸第三-丁酯， 雙環[2,2,2]辛-5-烯-2-羧酸， 5-原冰片烯-2-羧酸第三-丁酯， 5-原冰片烯-2-羧酸， 和原冰片烯-2-甲醇之脂族環烯烴加至一反應器內之步驟；

(ii) 將引發劑加至反應器內的步驟；

(iii) 以氫或氮化物大氣沖洗反應器的步驟；和

(iv) 在 60-200°C 之溫度和 50-100 大氣壓之壓力下反應步驟 (iii) 的反應產物的步驟。

六、申請專利範圍

4. 根據申請專利範圍第3項的製備光阻劑共聚物的方法，其中該引發劑選自包括過氧化第三-丁基，過氧化二-第三-丁基和過氧化二苯甲醯。
5. 一種光阻劑組成物，其包括(i)至少一根據申請專利範圍第1項之光阻劑共聚物，(ii)光酸產生劑，及(iii)有機溶劑，其中該光酸產生劑之份量為光阻劑共聚物的0.01至10重量%，而該有機溶劑之份量為光阻劑共聚物的200至1000重量%。
6. 根據申請專利範圍第5項的光阻劑組成物，其中該光阻劑共聚物具有3,000到200,000之分子量。
7. 一種製備光阻劑組成物的方法，其包含下列的步驟(i)至(iii)：
 - (i)提供一根據申請專利範圍第1項之光阻劑共聚物的步驟；
 - (ii)在步驟(i)的產物中混合光酸產生劑的步驟；和
 - (iii)在溶劑中混合步驟(ii)的產物，以產生光阻劑的步驟，其中該光酸產生劑之份量為光阻劑共聚物的0.01至10重量%，而該溶劑之份量為光阻劑共聚物的200至1000重量%。
8. 一種光阻劑圖案形成方法，該方法包括下列步驟：
 - 提供一種底材；
 - 藉由塗佈根據申請專利範圍第5項之光阻劑組成物而將一種光阻劑薄膜提供至一基材上；

六、申請專利範圍

使用具有曝光能量為 0.1 至 40 mJ/cm^2 之電磁輻射曝光一部分之光阻劑薄膜；

將該光阻劑薄膜以 TMAH 水溶液顯影以形成光阻劑圖案。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線