

# 發明專利說明書 200536825

(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：94115277

※ 申請日期：2005 年 5 月 11 日

※IPC 分類：

C07C 69/54, 69/653, C08F 220/06,  
G03F 7/028

## 一、發明名稱：(中文/英文)

光活性單體，光敏性聚合物及包含該等之化學放大光阻組合物

PHOTOACTIVE MONOMER, PHOTSENSITIVE POLYMER AND  
CHEMICALLY AMPLIFIED PHOTORESIST COMPOSITION  
INCLUDING THE SAME

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

韓商·東進世美肯股份有限公司

DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

李富燮

LEE, BOO-SUP

住居所或營業所地址：(中文/英文)

韓國仁川廣域市西區佳佐洞 472-2 番地 (郵便番號：404-250)

472-2, Gajwa-dong, Seo-gu, Incheon, 404-250, Korea

國籍：(中文/英文)

韓國/Korea

## 三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 李載禹/LEE, JAE-WOO

2. 金宰賢/KIM, DEOG-BAE

3. 金德倍/KIM, JAE-HYUN

國 籍：(中文/英文)

- 1.韓國/Korea
- 2.韓國/Korea
- 3.韓國/Korea

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

韓國；2004 月 5 月 12 日；10-2004-0033620

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

國 籍：(中文/英文)

- 1.韓國/Korea
- 2.韓國/Korea
- 3.韓國/Korea

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

韓國；2004 月 5 月 12 日；10-2004-0033620

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明實施例大致係關於一具有光酸產生劑功能的單體及一光敏聚合物，用以於一半導體上形成一光阻圖案。詳言之，本發明係關於一新穎的(甲)丙烯酸單體，其具有一可作為一光酸產生劑的發色基團(chromophoric group)；一以該單體製備而成的光敏聚合物；及一包含該聚合物的化學放大性光阻組合物。

### 【先前技術】

隨著一半導體之積體密度增加之際，也研發出記憶體容量超過 1 G 位元的動態隨機存取記憶體(以下簡稱「DRAM」)。在製造這類大容量的 DRAM 時，需要形成線寬小於 100 奈米的精細光阻圖案。因此，也研發出以波長短於 G-線(436 nm)及 I-線(365 nm)的曝光光線來進行光微影蝕刻製程。短波長光源包括 KrF 激發雷射(248 nm)及 ArF 激發雷射(193 nm)。另一方面，也開始積極研發可配合這類短波長激發光(248nm、193nm 或更低)來使用之化學放大性光阻組合物，其在光微影蝕刻製程中具有高解析度及高透明度、絕佳的耐乾蝕刻性、與基板間有絕佳的黏附性且對習知顯影劑組合物(例如 2.38%(重量%)之四甲基氫氧化銨(TMAH)水溶液)具有絕佳的顯影特性。一般來說，化學放大性光阻組合物包括一種照光後可產生酸的光酸產生劑(photoacid generator, PAG)；一種具有可被酸水解之保護基

的光敏性聚合物；及一種溶劑。當該化學放大性光阻組合物被暴露在光線下，該光酸產生劑會產生一種酸，隨後該產生的酸會使該光敏性聚合物上的保護基被分解，因而改變了該光敏性聚合物的溶解度。之後，可將該光阻顯影而形成高對比圖案。

近來，也開始研發一種浸潤式微影蝕刻製程 (an immersion lithography process) 藉以在 DRAM 製造過程中形成一具有半度之少於 65nm 線寬的光阻圖案。但是，該浸潤式微影蝕刻製程有一項缺點，即當施加一浸潤溶液至該光阻上時，該光產生劑會從該光阻中逸出。所逸出的光酸會污染透鏡及浸潤溶液，因而降低了該透鏡的使用壽命，改變了浸潤溶液的折射率並因而降低製程產率。

#### 【發明內容】

本發明一目的即在提供一具有一光酸產生劑功能的單體，其可防止該光酸產生劑滲漏進該浸潤式微影蝕刻製程；一以該等單體製備而成的光敏性聚合物；及一包含該聚合物的化學放大性光阻組合物。

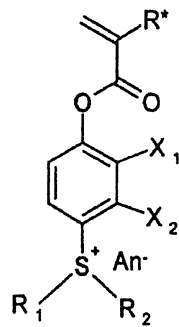
本發明再一目的在於提供一種可防止透鏡、浸潤液及浸潤式微影蝕刻製程被污染的單體：一以該等單體製備而成的光敏性聚合物；及一包含該聚合物的化學放大性光阻組合物。

本發明另一目的在提供一種光敏性聚合物及一化學放大性光阻組合物，用以提供高解析度、高製程率及低線寬邊

緣粗糙度 (line edge roughness, LER)。

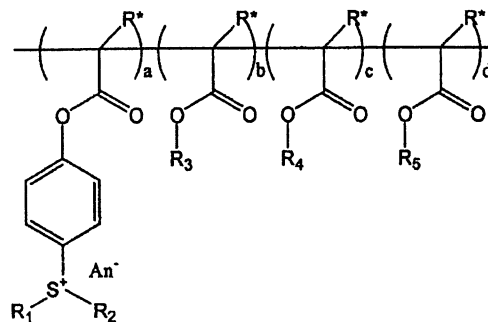
本發明另一目的在提供一種光敏性聚合物及一化學放大性光阻組合物，其係適用於乾式曝光及濕式曝光製程，且特別適合用於該 ArF 濕式曝光製程中。

為達到上述目的，本發明提供一種以下式表示之具有光酸產生劑功能的單體，



在式中，R\*代表氫、甲基或 CF<sub>3</sub>，R<sub>1</sub> 及 R<sub>2</sub> 分別代表一相同或不同之具有 1 至 25 個碳原子的飽和或不飽和二價碳氫基 (hydrocarby group)，An<sup>-</sup> 是一種陰離子化合物，例如三氟甲烷磺酸鹽、九氟丁烷磺酸鹽、十七氟辛烷磺酸鹽、苾烷磺酸鹽 (camphosulfonate)、二-三氟甲烷磺醯胺或三-三氟甲烷磺醯甲基鹽，且 X<sub>1</sub> 及 X<sub>2</sub> 兩者均為氫或彼此共同形成一苯環。

本發明也提供一種具下式結構的光敏性聚合物：



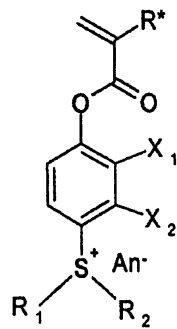
在式中， $R^*$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 及 $An^-$ 之定義如上述， $R_3$ 是一具有1至25個碳原子的飽和或不飽和二價碳氫基， $R_4$ 及 $R_5$ 分別代表一相同或不同之具有1至30個碳原子的飽和二價碳氫基， $a$ 、 $b$ 、 $c$ 和 $d$ 是每一重複單元的莫耳比例，且 $a:b:c:d$ 是0.01-10莫耳%：5-85莫耳%：5-85莫耳%：5-85莫耳%。

本發明也提供一種包含該光敏性聚合物及一種溶劑的化學放大性光阻組合物。

### 【實施方式】

依據本發明揭示內容，係提供一具有一光酸產生劑功能的單體，該單體係被聚合以製備一光敏聚合物，且該光敏聚合物係用來製備一具有高解析度及高製程產率的化學放大性光阻組合物。依據本發明揭示內容，該單體為一具有在曝光後可產生酸的發色基團(chromophoric group)之新穎(甲)丙烯酸單體。該單體包括(甲)丙烯酸4-(陰離子二烷基鎂)苯酚酯(4-(anion dialkylsulfonium)phenol (meth)acrylate)或(甲)丙烯酸4-(陰離子二烷基鎂)萘酚酯(4-(anion dialkylsulfonium)naphthol (meth)acrylate)，可以下式1表示：

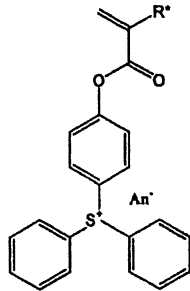
[式 1]



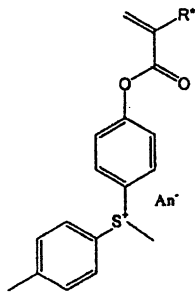
在式中， $R^*$ 代表氫、甲基或  $CF_3$ ， $R_1$  及  $R_2$  分別代表一相同或不同之具有 1 至 25 個碳原子的飽和或不飽和二價碳氫基(hydrocarby group)， $An^-$ 是一種陰離子化合物，例如三氟甲烷磺酸鹽( $CF_3SO_3^-$ )、九氟丁烷磺酸鹽( $C_4F_9SO_3^-$ )、十七氟辛烷磺酸鹽( $C_8F_{17}SO_3^-$ )、萘烷磺酸鹽(camphosulfonate)、二-三氟甲烷磺醯胺( $N^-(SO_2CF_3)_2$ )或三-三氟甲烷磺醯甲基鹽( $C^-(SO_2CF_3)_3$ )，且  $X_1$  及  $X_2$  兩者均為氫或彼此共同形成一苯環。

依據本發明揭示內容，較佳之單體包括下列式 1a 至式 1g 的化合物：

[式 1a]

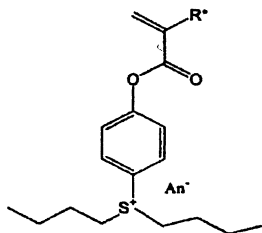


[式 1b]

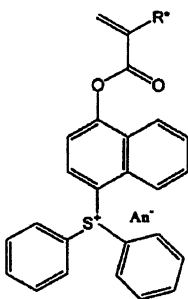




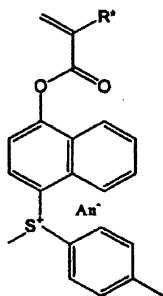
[式 1c]



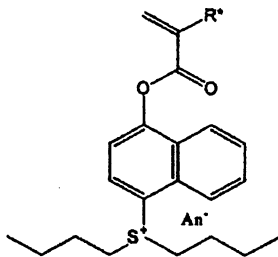
[式 1d]



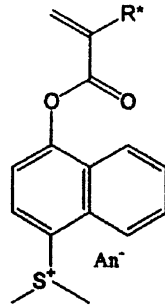
[式 1e]



[式 1f]



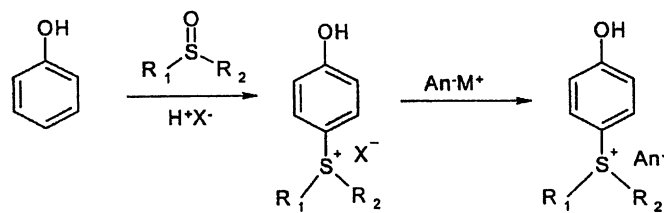
[式 1g]



在上述化式中， $R^*$ 與  $An^-$ 之定義係如式 1 化合物。

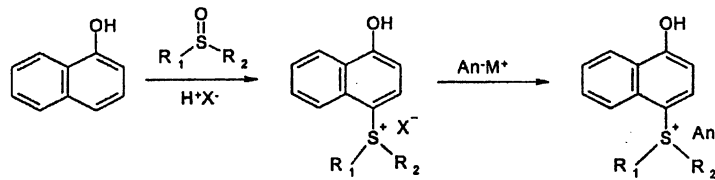
該式 1 單體可以各種有機合成方法來製備。該等有機合成方法的例子之一示於下列反應式 1。如反應式 1 所示，在諸如甲醇之類的溶劑與一酸催化劑 ( $HX$ ： $X$  是氯、 $SO_4$  或  $CH_3CO_2$ ) 存在的情況下，讓苯酚與二烷基亞砷反應，之後將所得產物  $An^-M^+$  ( $An$  係如上述式 1 所定義者，且  $M$  是  $K$ 、 $Na$ 、或  $NH_4$ ) 在諸如丙酮之類的有機溶劑存在下進行陰離子交換反應，以獲得 4-(陰離子二烷基鎂) 苯酚。之後，讓所得的 4-(陰離子二烷基鎂) 苯酚與 (甲) 丙烯基氧基氣在一諸如  $NaOH/MeOH$  之類的鹼性催化劑下反應，以獲得上述式 1 之單體 (其中  $X_1$  及  $X_2$  均為氫)。

[反應式 1]



其中  $X_1$  及  $X_2$  兩者係彼此連接以共同形成一苯環之式 1 單體，可以下列反應式 2 來製備。如反應式 2 所示，在諸如甲醇之類的溶劑與一酸催化劑 ( $HX$ :  $X$  是氯、 $SO_4$  或  $CH_3CO_2$ ) 存在的情況下，讓萘酚與二烷基亞砷反應，之後將所得產物  $An^-M^+$  ( $An$  係如上述式 1 所定義之陰離子化合物，且  $M$  是  $K$ 、 $Na$ 、或  $NH_4$ ) 在諸如丙酮之類的有機溶劑存在下進行陰離子交換反應，以獲得 4-(陰離子二烷基銻)萘酚。之後，讓所得的 4-(陰離子二烷基銻)萘酚與(甲)丙烯酸基氧基氯在一諸如  $NaOH/MeOH$  之類的鹼性催化劑下反應，以獲得上述式 1 之單體，其中  $X_1$  及  $X_2$  係彼此連接以共同形成一苯環。

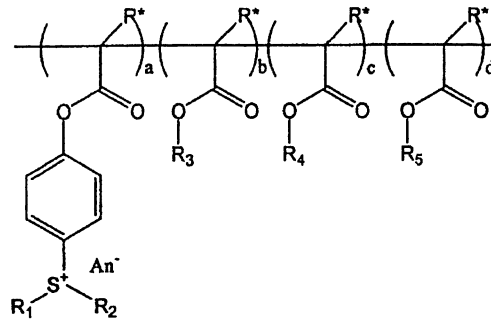
[反應式 2]



在反應式 1 及 2 中， $R_1$  及  $R_2$  的定義均與上述式 1 化合物中之定義相同。

依據本發明之光敏化合物是一種包括由(甲)丙烯酸 4-(陰離子二烷基銻)萘酚酯或(甲)丙烯酸 4-(陰離子二烷基銻)萘酚酯單體所製成之重複單元的聚合物，可以下式 2 來表示其結構：

[式 2]



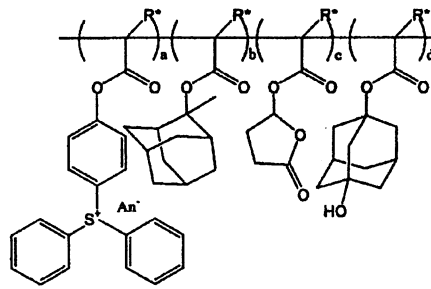
在式中， $R^*$ 、 $R_1$ 、 $R_2$  及  $An^-$  之定義如上述， $R_3$  是一具有 1 至 25 個碳原子(較佳是 1 至 15 個碳原子)的飽和或不飽和二價碳氫基， $R_4$  及  $R_5$  分別代表一相同或不同之具有 1 至 30 個碳原子的飽和二價碳氫基， $a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $d$  是每一重複單元的莫耳比例，且  $a:b:c:d$  是 0.01-10 莫耳%：5-85 莫耳%：5-85 莫耳%：5-85 莫耳%。

$R_3$ 、 $R_4$  及  $R_5$  可以是一種能被酸加以除去的保護基團(或稱離去基)，一種能改善聚合物與基板間黏性的基團，或是一種能改善該聚合物對一顯影溶液之顯影性質的基團。習知光敏聚合物中可用的習知取代基可被無限制的作為該  $R_3$ 、 $R_4$  及  $R_5$  基團來使用。舉例來說， $R_3$ 、 $R_4$  及  $R_5$  可以是第三-丁基、四氫吡喃-2-基、2-甲基-四氫吡喃-2-基、四氫呋喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基、1-甲氧丙基、1-甲氧-1-甲乙基、1-乙氧丙基、1-乙氧-1-甲乙基、1-甲氧乙基、1-乙氧乙基、第三-丁氧乙基、1-異丁氧乙基、金剛烷基、羥基金剛烷基等等。依據本發明揭示內容，該光敏聚合物可依據微影蝕刻條佳來加以變化，其之較佳平均分子量是 3,000 至 100,000 間，且其之多分散性較佳是介於

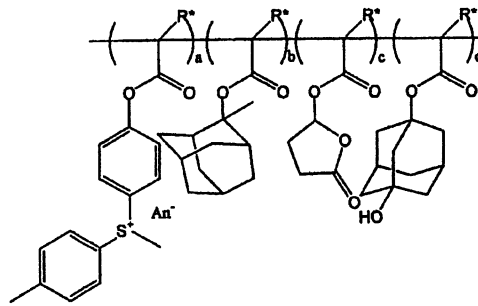
1.0 至 5.0 間。如果期分子量低於 3,000，其耐蝕刻性將遭到破壞，如果平均分子量大於 100,000，則對溶劑的溶解度將下降造成解析度不佳。

依據本發明揭示內容，該光敏性聚合物的實例包括下列式 2a 至 2h 的聚合物：

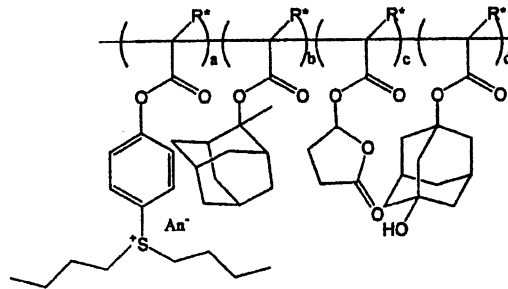
[式 2a]



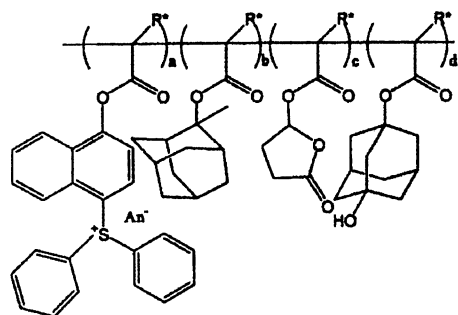
[式 2b]



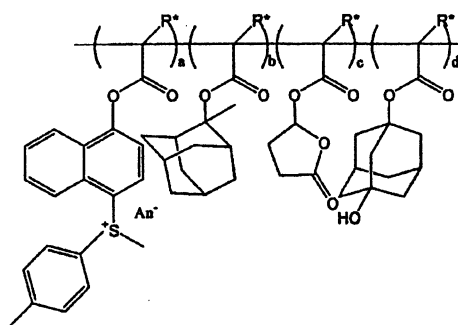
[式 2c]



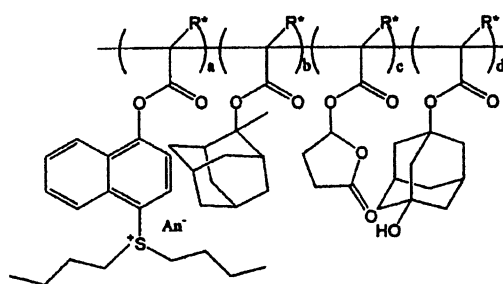
[式 2d]



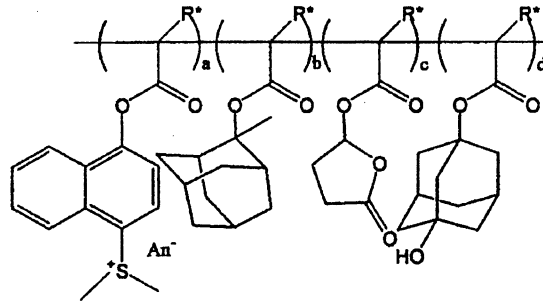
[式 2e]



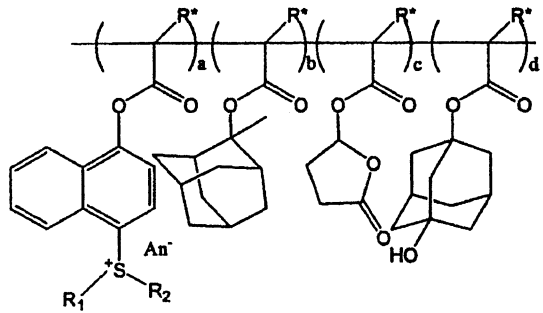
[式 2f]



[式 2g]



[式 2h]

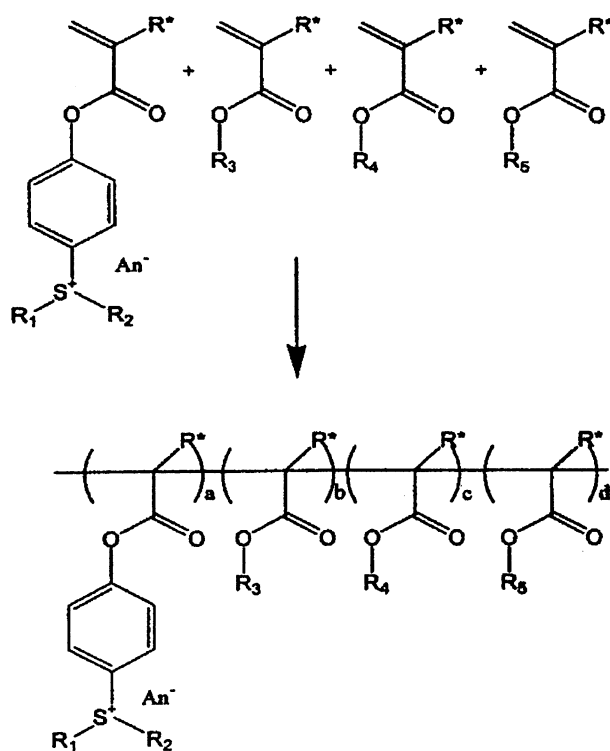


上述式中， $R^*$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $An^-$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  及  $d$  之定義係如上述式 2 化合物之定義。

可以習知的聚合方法來製備該式 2 光敏聚合物。舉例來說，可以下列反應式 3 及 4 的聚合方法來製備該式 2 光敏聚合物。如反應式 3 及 4 所示，將必要用量之用以製備該光敏性聚合物的單體(例如式 1 之(甲)丙烯酸酯化合物及其他種類的(甲)丙烯酸酯化合物)與一有機溶劑混合，並進行聚合反應，以獲得一反應產物。可用於此聚合反應之一例示的有機溶劑包括四氫呋喃(THF)、環己酮、環戊酮、二甲醯胺、二甲亞砷、二噁烷、甲乙酮、苯、甲苯、二甲苯等等。將所得的反應產物在一諸如二乙醚之類的溶劑中

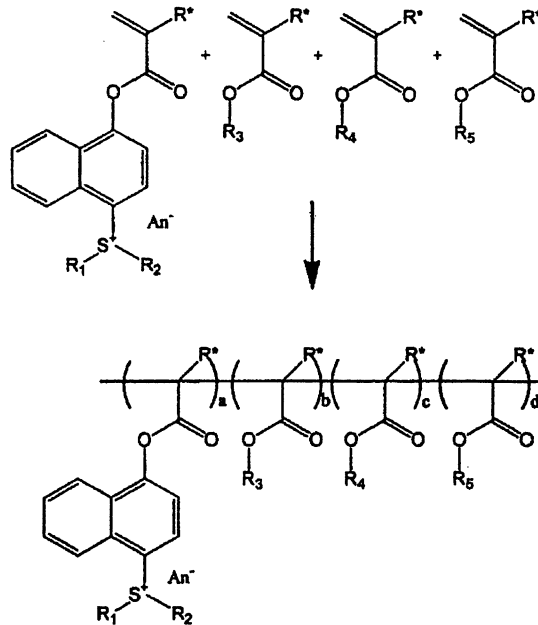
結晶，以產生本發明該光敏聚合物。該聚合反應較佳是在有一起始劑 (initiator) 存在下執行。起始劑的實例包括苯甲基過氧化物、2,2-偶氮二異丁腈 (AIBN)、乙醯基過氧化物、十二烷基過氧化物、過乙酸第三丁酯、第三丁基過氧化氫、二-第三丁基過氧化物等等。

[反應式 3]





## [反應式 4]



在反應式 3 及 4 中， $R^*$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $An^-$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  及  $d$  之定義係如上述式 2 化合物之定義。

依據本發明之化學放大光阻組合物包括該式 2 的光敏聚合物及一種溶劑，如果需要的話，還可包括各種添加物。相對於化學放大光阻組合物的總量來說，該光敏聚合物的用量是 1-30%(重量%)，較佳是 5-15%(重量%)；且相對於化學放大光阻組合物的總量來說，溶劑的用量較佳是控制在可使固體材料量介於 5-70%(重量%)間，較佳是 10-60%(重量%)。如果光敏聚合物及溶劑的用量並非在上述範圍中，可能無法有效的形成一光阻層。習知用於光阻組合物的溶劑也可用於本發明光阻組合物中作為溶劑。例示的溶劑包括乙二醇單甲基乙基醚、乙二醇單乙醚、乙二

醇單甲醚、乙二醇單乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚醋酸酯、丙二醇、丙二醇單醋酸酯、甲苯、二甲苯、甲乙酮、甲異戊酮、環己酮、二噁烷、乳酸甲酯、酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酸甲氧甲酯、乙氧丙酸乙酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙酸 3-乙氧乙酯、2-庚酮、 $\gamma$ -丁內酯、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧醋酸乙酯、羥基醋酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧-2-甲基丙酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、及其之混合物。本發明光阻組合物更包括一種有機鹼，以作為一種添加物。相對於該光阻組合物總量來說，該有機鹼的用量在 0.01-2.0% (重量%)。有機鹼的實例包括三乙胺、三異丁胺、三異辛胺、二己醇胺、三己醇胺、及其之混合物。本發明光阻組合物可藉由混合該光敏聚合物、有機溶劑與選擇性添加的添加物來進行製備，並選擇性的以濾器(例如，2 $\mu$ m 的濾器)過濾該混合物。本發明光阻組合物適於用在乾蝕刻製程及濕蝕刻製程中，且特別適用於 ArF 的濕蝕刻製程中。

可依據下列習知光微影蝕刻製程，以光阻組合物於一基板上形成光阻圖案。首先，以旋塗機將光阻組合物旋塗在諸如矽晶圓或鋁晶圓之類的基板上，以在該基板上形成一光阻層。之後，將該光阻曝光、顯影並烘烤，以在該基板上形成一光阻圖案。用於顯影製程的顯影溶液可以是 0.1-10% (重量%) 的鹼性溶液(內含諸如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、四甲基氫氧化銨(TMAH)等)。如果需要的話，

也可添加一表面活性劑或諸如甲醇及乙醇之類的水溶性有機溶劑至該顯影溶液中。此外，在顯影之後，也可以純水清洗該基板。

以下，將藉由實施例來說明本發明，但本發明範疇並不僅限於下述實施例。

#### [實施例 1a] 製備單體

在 500 毫升的圓底燒瓶中加入 9.41 克 (0.1 莫耳) 的苯酚及 20.2 克 (0.1 莫耳) 的苯亞砷，並添加 60 克甲醇於其中，在室溫下反應 2 小時 30 分鐘，同時並在反應混合物中通入 4.73 克 (0.13 莫耳) 的氯化氫氣體，及持續攪拌該反應溶液。之後，將所得 26.8 克 (0.085 莫耳) 的二苯基-4-羥基苯基鎂化氯 (diphenyl-4-hydroxyphenyl sulfonium chloride) 溶在 80 克丙酮中，並在其中加入包括 33.8 克 (0.1 莫耳) 九氟丁烷硫酸鉀及 50 克丙酮的溶液，以獲得二苯基-4-羥基苯基鎂九氟丁烷硫酸鹽 (diphenyl-4-hydroxyphenyl sulfonium nonafluorobutane sulfonate)。之後，將所得 46.3 克 (0.08 莫耳) 的二苯基-4-羥基苯基鎂九氟丁烷硫酸鹽以 6.8 克 (0.2 莫耳，過量) 的氫氧化鈉及 50 克的甲醇處理，以獲得一鈉鹽。在室溫下，將所得的鈉鹽加到 50 克乙腈中，在氮氣下與 8.9 克 (0.85 莫耳) 甲丙烯氣反應 1 小時。反應完成後，可得單體的固態鹽，於室溫下以甲醇將其再結晶，以獲得產率 60% 之式 1a 的九氟丁烷硫酸鹽單體。

[實施例 1b] 製備單體

除了使用 15.4 克(0.1 莫耳)的甲基-對-甲苯基亞砷來取代 20.2 克(0.1 莫耳)的苯亞砷外，以實施例 1 的方法還製備式 1b 之九氟丁烷硫酸鹽單體。

[實施例 1c] 製備單體

除了使用 16.2 克(0.1 莫耳)的正-丁基亞砷來取代 20.2 克(0.1 莫耳)的苯亞砷外，以實施例 1 的方法還製備式 1c 之九氟丁烷硫酸鹽單體。

[實施例 1d] 製備單體

除了使用 14.4 克(0.1 莫耳)的 1-萘酚來取代 9.41 克(0.1 莫耳)的苯酚外，以和實施例 1a 相同的方法還製備式 1d 之九氟丁烷硫酸鹽單體。

[實施例 1e] 製備單體

除了使用 14.4 克(0.1 莫耳)的 1-萘酚來取代 9.41 克(0.1 莫耳)的苯酚外，以和實施例 1b 相同的方法還製備式 1e 之九氟丁烷硫酸鹽單體。

[實施例 1f] 製備單體

除了使用 14.4 克(0.1 莫耳)的 1-萘酚來取代 9.41 克(0.1 莫耳)的苯酚外，以和實施例 1c 相同的方法還製備式 1f 之九氟丁烷硫酸鹽單體。

[實施例 1g] 製備單體

除了使用 14.4 克(0.1 莫耳)的 1-萘酚及 7.81 克(0.1 莫耳)的二甲亞砷來取代 9.41 克(0.1 莫耳)的萘酚及 20.2 克(0.1 莫耳)的苯亞砷外，以和實施例 1a 相同的方法還製備式 1g 之九氟丁烷硫酸鹽單體。

[實施例 2a] 製備光敏性聚合物

將實施例 1a 所得的 1.9 克(0.02 莫耳)的甲丙烯酸單體(式 1a)、23.4 克(0.1 莫耳)的 2-甲基-2-甲丙烯基氧基金剛烷、15.8 克(0.1 莫耳)的甲丙烯基氧基丁內酯、23.6 克(0.1 莫耳)的 1-甲丙烯基氧基-3-羥基金剛烷及 10.1 克的 AIBN 溶在 35 克的無水 THF 中。之後，以冷凍乾燥除去溶液中的氣體，並在 68°C 下執行聚合反應 24 小時。反應完成後，緩緩地添加過量的二乙醚至反應溶液中，以將反應產物再沉澱，並以 THF 溶解該再沉澱的反應產物，並以二乙醚將其再沉澱以獲得一式 2a 的光敏聚合物，產率 55%。所得聚合物的平均分子量為 8,000，且多分散度為 1.65。

[實施例 2b] 製備光敏性聚合物

除了使用實施例 1b 所製備的 12.0 克(0.02 莫耳)的甲丙烯酸單體(式 1a)來取代實施例 1a 所製備的 12.9 克(0.02 莫耳)的甲丙烯酸單體(式 1a)外，以和實施例 2a 相同的製程來製備實施例 2b 的光敏聚合物。所得聚合物的平均分子

量為 9,500，且多分散度為 1.85。

[實施例 2c] 製備光敏性聚合物

除了使用實施例 1c 所製備的 12.0 克(0.02 莫耳)的甲丙烯酸單體(式 1a)來取代實施例 1a 所製備的 12.9 克(0.02 莫耳)的甲丙烯酸單體(式 1a)外，以和實施例 2a 相同的製程來製備實施例 2c 的光敏聚合物。所得聚合物的平均分子量為 9,100，且多分散度為 1.65。

[實施例 2d] 製備光敏性聚合物

除了使用實施例 1d 所製備的 14.0 克(0.02 莫耳)的甲丙烯酸單體(式 1d)來取代實施例 1a 所製備的 12.9 克(0.02 莫耳)的甲丙烯酸單體(式 1a)外，以和實施例 2a 相同的製程來製備實施例 2d 的光敏聚合物。所得聚合物的平均分子量為 9,800，且多分散度為 1.92。

[實施例 2e] 製備光敏性聚合物

除了使用實施例 1e 所製備的 13.0 克(0.02 莫耳)的甲丙烯酸單體(式 1a)來取代實施例 1a 所製備的 12.9 克(0.02 莫耳)的甲丙烯酸單體(式 1a)外，以和實施例 2a 相同的製程來製備實施例 2e 的光敏聚合物。所得聚合物的平均分子量為 9,200，且多分散度為 1.75。

[實施例 2f] 製備光敏性聚合物

除了使用實施例 1f 所製備的 13.2 克 (0.02 莫耳) 的丙烯酸單體 (式 1f) 來取代實施例 1a 所製備的 12.9 克 (0.02 莫耳) 的丙烯酸單體 (式 1a) 外，以和實施例 2a 相同的製程來製備實施例 2f 的光敏聚合物。所得聚合物的平均分子量為 8,700，且多分散度為 1.65。

[實施例 2g] 製備光敏性聚合物

除了使用實施例 1g 所製備的 11.4 克 (0.02 莫耳) 的丙烯酸單體 (式 1g) 來取代實施例 1a 所製備的 12.9 克 (0.02 莫耳) 的丙烯酸單體 (式 1a) 外，以和實施例 2a 相同的製程來製備實施例 2g 的光敏聚合物。所得聚合物的平均分子量為 8,900，且多分散度為 1.75。

[實施例 3a-3g] 製備光阻組合物

將 2 克之實施例 2a 至 2g 所製備而成的光敏聚合物溶解於 2.0 克丙二醇甲乙醋酸酯中，並以 0.2 $\mu$ m 的濾器過濾，以分別製備出光阻阻合物 3a 至 3g。

[實施例 4] 以乾曝光製程與濕曝光製程來形成光阻圖案

將實施例 3a 至 3g 所製備而成的光阻組合物旋塗在一矽基板上，並蝕刻以形成一光阻層。之後，於 90 $^{\circ}$ C 下軟烘烤該光阻層 90 秒，並以 ArF 激光雷射實施乾曝光製程或濕曝光製程，並再次於 90 $^{\circ}$ C 下烘烤 90 秒。之後，將烘烤

後的基板浸泡在 2.38%(重量%)之 TMAH 溶液中 40 秒以顯影形成  $0.07\mu\text{m}$  的光阻圖案。以關鍵尺寸掃描電子顯微鏡 (CD-SEM) 及場發射掃描電子顯微鏡 (FE-SEM) 來測量所得光阻圖案的 CD (關鍵尺寸) 及截面輪廓，以獲得每一光阻組合物之最低解析度、聚焦深度、線邊緣粗糙度及能量效率，結果示於下表 1。此外，實施例 3a 之光阻組合物經乾曝光及濕曝光製程顯影後所產生的圖案照片分別示於第 1 圖及第 2 圖。實施例 3b 之光阻組合物經乾曝光及濕曝光製程顯影後所產生的圖案照片分別示於第 3 圖及第 4 圖。實施例 3c 之光阻組合物經乾曝光及濕曝光製程顯影後所產生的圖案照片分別示於第 5 圖及第 6 圖。實施例 3d 之光阻組合物經乾曝光及濕曝光製程顯影後所產生的圖案照片分別示於第 7 圖及第 8 圖。實施例 3e 之光阻組合物經乾曝光及濕曝光製程顯影後所產生的圖案照片分別示於第 9 圖及第 10 圖。實施例 3f 之光阻組合物經乾曝光及濕曝光製程顯影後所產生的圖案照片分別示於第 11 圖及第 12 圖。實施例 3g 之光阻組合物經乾曝光及濕曝光製程顯影後所產生的圖案照片分別示於第 13 圖及第 14 圖。



[表 1]

光阻組合物	乾曝光製程				濕曝光製程	
	最低解析度 [ $\mu\text{m}$ ]	聚焦深度 [ $\mu\text{m}$ ]	線邊緣粗糙 度 [ $\mu\text{m}$ ]	能量效率 [%]	曝光後圖案	光酸產生劑 之滲漏
實施例 3a	0.075	0.30	5.5	12.0	良好	無
實施例 3b	0.075	0.30	5.0	12.5	良好	無
實施例 3c	0.065	0.35	4.7	11.0	極佳	無
實施例 3d	0.070	0.45	4.3	13.0	極佳	無
實施例 3e	0.065	0.45	4.1	13.5	極佳	無
實施例 3f	0.060	0.30	4.5	10.5	良好	無
實施例 3g	0.060	0.30	5.0	13.5	極佳	無

如表 1 及第 1 至 14 圖所示，本發明光阻組合物可形成具有極佳解析度、聚焦深度、線邊緣粗糙度及能量效率且不會發生光酸產生劑滲漏的光阻圖案。

如上述，本發明具有光酸產生劑農的單體、光敏聚合物及化學放大光阻組合物，具有不會在浸潤式微影蝕刻製程中從光阻中滲漏出光酸產生劑的優點。因此，可降低濕式曝光過程中所用透鏡及浸潤液被污染的情況。此外，本發明化學放大光阻具有具有可降低線邊緣粗糙度(LER)及高解析度、高能量效能、極佳聚焦深度等優點，且適於用在乾曝光及濕曝光製程，特別是使用 ArF 激光雷射的濕曝光製程中。

**【圖式簡單說明】**

可藉由以下詳細說明及附隨圖示來了解本發明的應用及其優點，其中

第 1 及 2 圖分別是依據實施例 3a 之乾式曝光製程與濕式曝光製程所形成之光阻圖案的照片；

第 3 及 4 圖分別是依據實施例 3b 之乾式曝光製程與濕式曝光製程所形成之光阻圖案的照片；

第 5 及 6 圖分別是依據實施例 3c 之乾式曝光製程與濕式曝光製程所形成之光阻圖案的照片；

第 7 及 8 圖分別是依據實施例 3d 之乾式曝光製程與濕式曝光製程所形成之光阻圖案的照片；

第 9 及 10 圖分別是依據實施例 3e 之乾式曝光製程與濕式曝光製程所形成之光阻圖案的照片；

第 11 及 12 圖分別是依據實施例 3f 之乾式曝光製程與濕式曝光製程所形成之光阻圖案的照片；

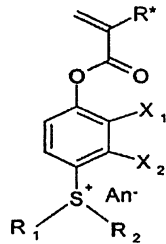
第 13 及 14 圖分別是依據實施例 3g 之乾式曝光製程與濕式曝光製程所形成之光阻圖案的照片。

**【主要元件符號說明】**

### 伍、中文發明摘要：

所揭示者為一具有一光酸產生劑功能的新穎(甲)丙烯酸單體，一以該等單體製備而成的光敏性聚合物及一包含該聚合物的化學放大性光阻組合物。該具有光酸產生劑功能的單體結構可以下式 1 表示之，

[式 1]

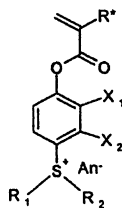


其中 R\*代表氫、甲基或 CF<sub>3</sub>，R<sub>1</sub> 及 R<sub>2</sub> 分別代表一相同或不同之具有 1 至 25 個碳原子的飽和或不飽和二價碳氫基(hydrocarby group)，An<sup>-</sup>是一種陰離子化合物，且 X<sub>1</sub> 及 X<sub>2</sub> 兩者均為氫或彼此共同形成一苯環。該單體具有不會在浸潤式微影蝕刻製程的濕曝光過程中從光阻中滲漏出光三產生劑的優點。因此，可防止或降低濕式曝光過程中所用透鏡及浸潤液被污染的情況。

### 陸、英文發明摘要：

Disclosed are a novel (meth)acrylic monomer having the function of a photoacid generator, a photosensitive polymer prepared with the monomer, and a chemically amplified photoresist composition including the polymer. The monomer having the function of a photoacid generator is represented by Formula 1,

[Formula 1]

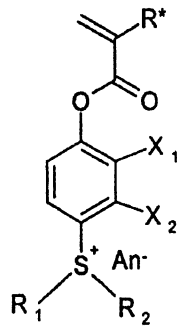


whenein R\* is a hydrogen, methyl or CF<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are independently a homo or hetero, saturated or unsaturated hydrocarbyl group having 1 to 25 carbon atoms, An<sup>-</sup> is an anion compound, and X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> are both hydrogen or are connected together to form a benzene ring. The monomer have a merit in that the photoacid-generator does not elute from a photoresist during wet exposing process in immersion lithography. Thus, the contaminations of lens and immersion fluid used in wet exposing process can be prevented or reduced.

## 拾、申請專利範圍：

1. 一種具有一光酸產生劑功能的單體，其具有下列式 1 之結構：

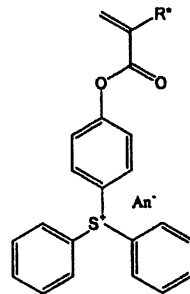
[式 1]



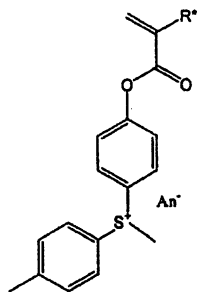
其中 R\* 代表氫、甲基或 CF<sub>3</sub>；R<sub>1</sub> 及 R<sub>2</sub> 分別代表一相同或不同之具有 1 至 25 個碳原子的飽和或不飽和二價碳氫基 (hydrocarby group)；An<sup>-</sup> 是一種陰離子化合物，且 X<sub>1</sub> 及 X<sub>2</sub> 兩者均為氫或彼此共同形成一苯環。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之單體，其中該單體矽選自下列式 1a 至 1g 之化合物：

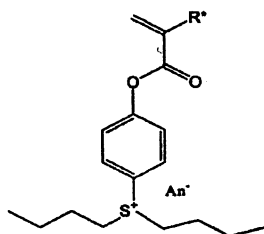
[式 1a]



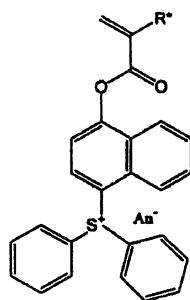
[式 1b]



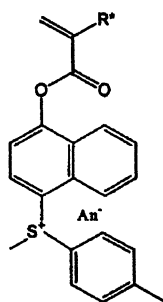
[式 1c]



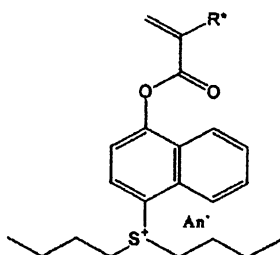
[式 1d]



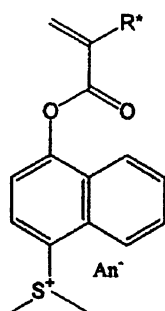
[式 1e]



[式 1f]



[式 1g]

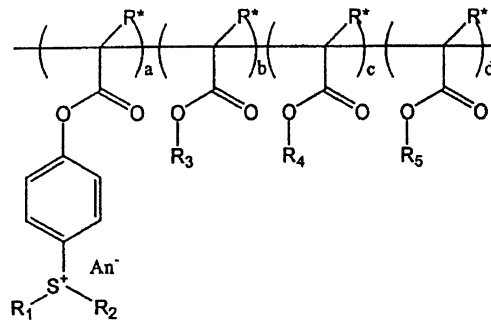


其中  $R^*$  與  $An^-$  之定義係與式 1 化合物中之定義相同。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之單體，其中該陰離子化合物係選自由以下各者組成之群組中，包括三氟甲烷磺酸鹽、九氟丁烷磺酸鹽、十七氟辛烷磺酸鹽、苡烷磺酸鹽 (camphosulfonate)、二-三氟甲烷磺醯胺及三-三氟甲烷磺醯甲基鹽。

4. 一種具有下式 2 結構的光敏聚合物，

[式 2]

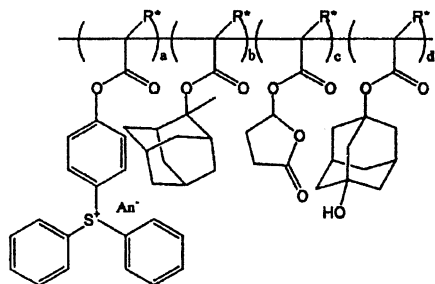


其中  $R^*$ 、 $R_1$ 、 $R_2$  及  $An^-$  之定義與上述式 1 化合物之定義相同， $R_3$  是一具有 1 至 25 個碳原子的飽和或不飽和二價碳氫基， $R_4$  及  $R_5$  分別代表一相同或不同之具有 1 至 30 個碳原子的飽和二價碳氫基， $a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $d$  是每一重複單元的莫耳比例，且  $a:b:c:d$  是 0.01-10 莫耳%：5-85 莫耳%：5-85 莫耳%：5-85 莫耳%。

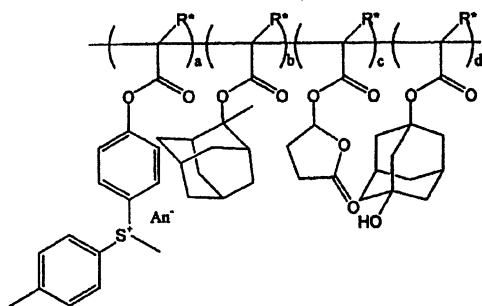
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之光敏聚合物，其中該光敏聚合物的分子量介於 3,000 至 100,000 間，且其多分散度介於 1.0 至 5.0 間。

6. 如申請專利範圍第 4 項所述之光敏聚合物，其中該光敏聚合物係選自由以下式 2a 至式 2h 之化合物所組成的群組中，

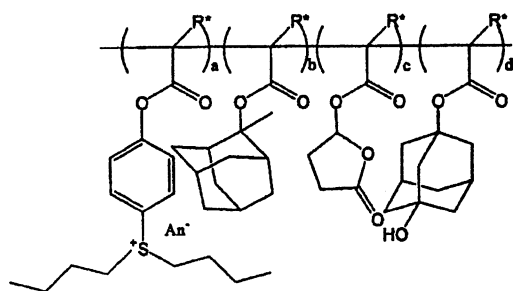
[式 2a]



[式 2b]

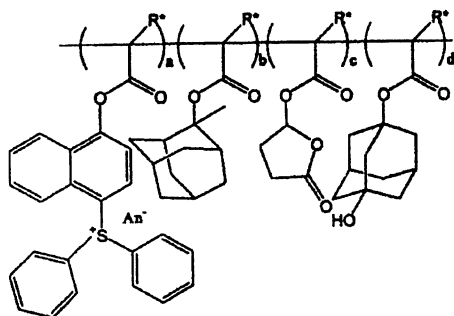


[式 2c]

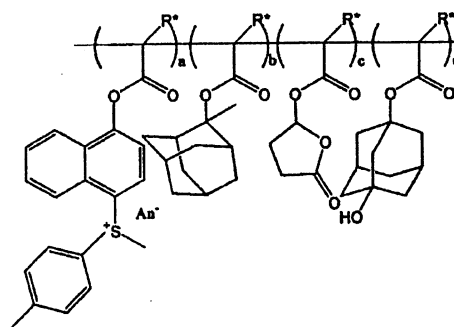




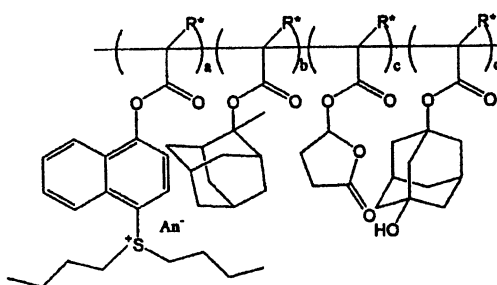
[式 2d]



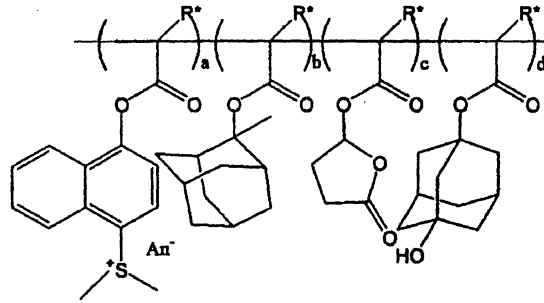
[式 2e]



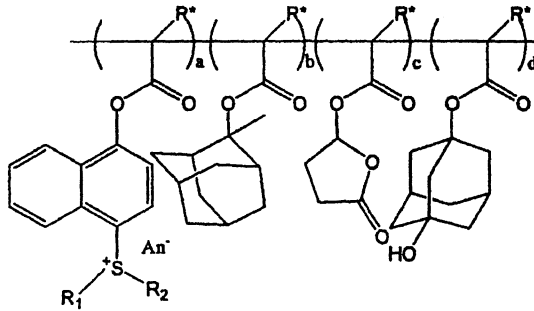
[式 2f]



[式 2g]



[式 2h]



其中  $R^*$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $An^-$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  及  $d$  之定義係與上述式 2 化合物之定義相同。

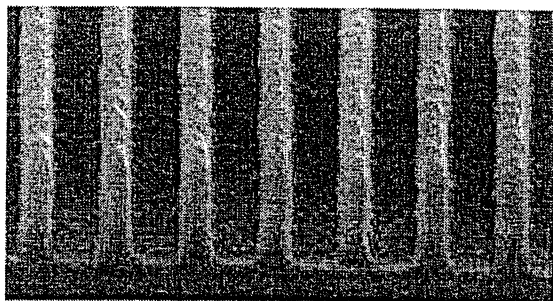
7. 一種化學放大光阻組合物，包含該式 2 之光敏聚合物；及一種溶劑。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之組合物，其中相對於該化學放大光阻組合物之總量來說，該式 2 之光敏聚合物的含量為 1-30%(重量%)。

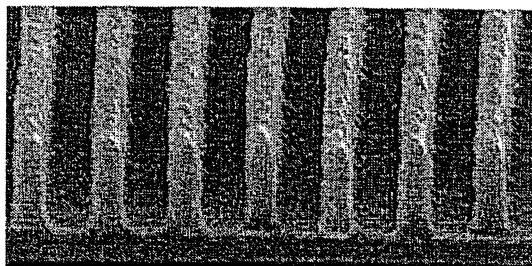
9. 如申請專利範圍第 7 項所述之組合物，其中該溶劑

係選自乙二醇單甲基乙基醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚醋酸酯、丙二醇、丙二醇單醋酸酯、甲苯、二甲苯、甲乙酮、甲異戊酮、環己酮、二噁烷、乳酸甲酯、酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酸甲氧甲酯、乙氧丙酸乙酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙酸 3-乙氧乙酯、2-庚酮、 $\gamma$ -丁內酯、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧醋酸乙酯、羥基醋酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧-2-甲基丙酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、及其之混合物。

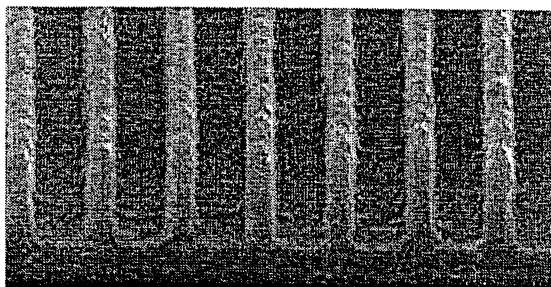
第 1 圖



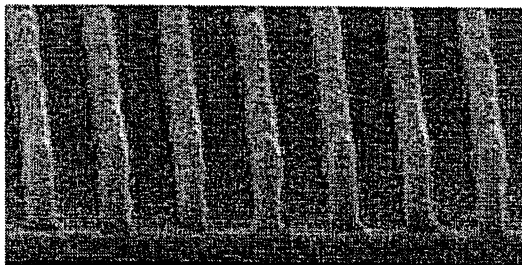
● 第 2 圖



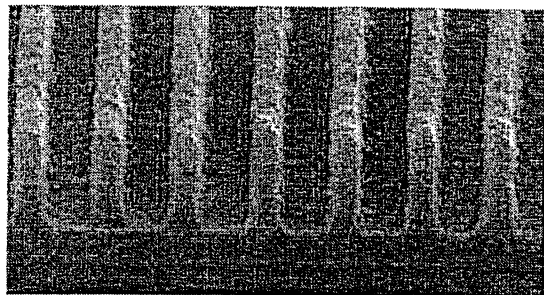
第 3 圖



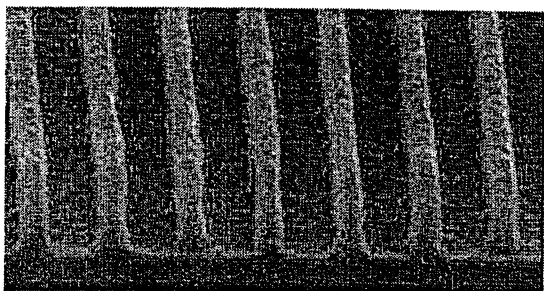
● 第 4 圖



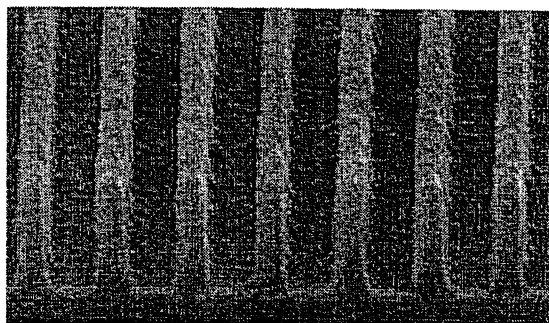
第 5 圖



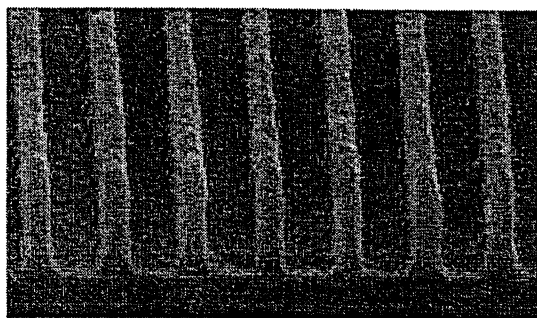
第 6 圖



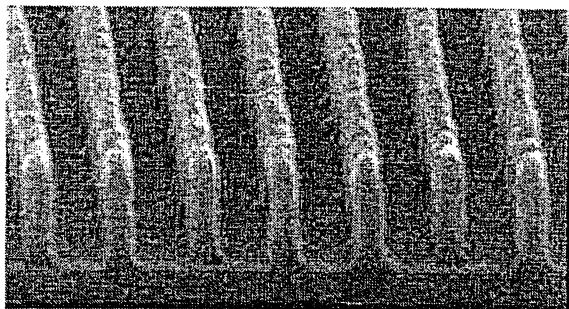
第 7 圖



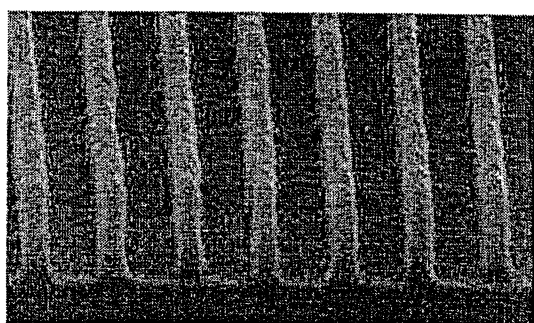
第 8 圖



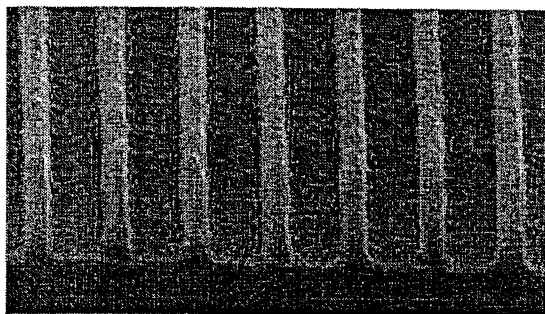
第 9 圖



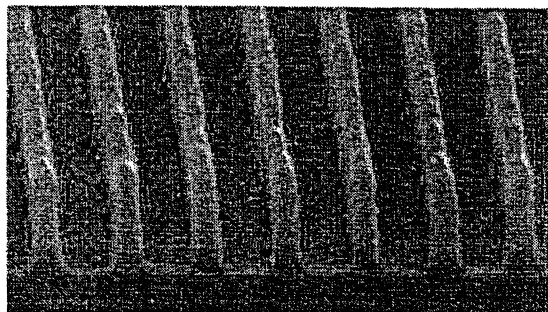
第 10 圖



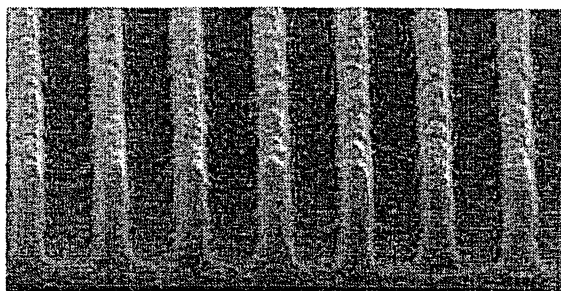
第 11 圖



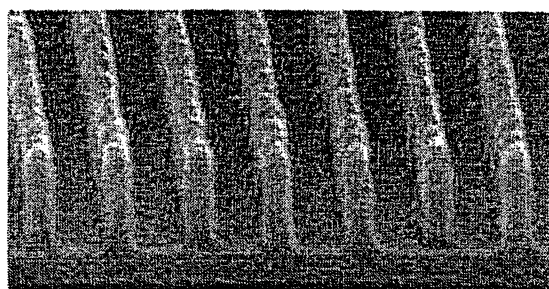
第 12 圖



第 13 圖



第 14 圖



柒、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 1 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：

無