



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I534542 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：100105052

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 16 日

(51)Int. Cl. : G03F7/039 (2006.01)

C08F20/38 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2010/02/19 美國

12/709,346

(71)申請人：萬國商業機器公司(美國) INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION (US)

美國

中央硝子股份有限公司(日本) CENTRAL GLASS CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：桑德斯 丹尼爾 保羅 SANDERS, DANIEL PAUL (US)；藤原昌生 FUJIWARA, MASAKI (JP)；照井貴陽 TERUI, YOSHIHARU (JP)

(74)代理人：李宗德

(56)參考文獻：

TW 2011126266A1

JP 2007-191566A

JP 2009-237379A

US 2006/0216643A1

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：5 共 60 頁

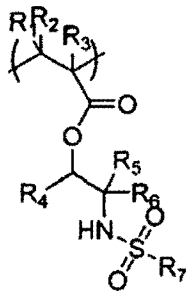
(54)名稱

含磺胺類之光阻組成物及其使用方法

SULFONAMIDE-CONTAINING PHOTORESIST COMPOSITIONS AND METHODS OF USE

(57)摘要

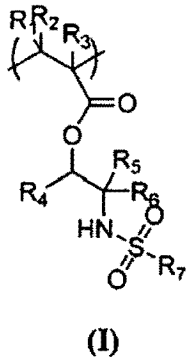
揭示在微影製程中使用的含磺胺類之光阻組成物，其具有高解析度、低模糊成像的改良性質。亦揭示用於抗蝕劑上抗蝕(resist-on-resist)應用的醇溶性光阻。本發明含磺胺類之光阻組成物包括正色調光阻組成物，其包括具有分支連接基團的磺胺類取代重複單元如分子式(I)所示：



(I)。

Provided are sulfonamide-containing photoresist compositions for use in lithographic processes that have improved properties for high resolution, low blur imaging. Also provided are alcohol-soluble photoresists for resist-on-resist applications. The sulfonamide-containing photoresist compositions of the

present invention include positive-tone photoresist compositions that have sulfonamide-substituted repeat units with branched linking group as shown in Formula (I):



指定代表圖：

材料	Poly(1-Me-EATf-MA)	Poly(1-Et-EATf-MA)	Poly(2-Me-EATf-MA)	Poly(2-Et-EATf-MA)
SRCA	61°	67°	56°	62°
IMA溶解率	1100 nm/s	455 nm/s	1270 nm/s	430 nm/s
T _g	109 °C	101 °C	82 °C	111 °C
	Poly(2-TFE-EATf-MA)	Poly(2-iPr-EATf-MA)	Poly(2-tBu-EATf-MA)	Poly(2,2-DiMe-EATf-MA)
	61°	66°	71°	71°
	410 nm/s	220 nm/s	118 nm/s	920 nm/s
		120 °C	114 °C	122 °C

圖2

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般有關光阻組成物。更明確地說，本發明有關具高解析度、低模糊成像之改良性質的含磺胺類之正色調光阻組成物，及用於雙重圖案化應用的醇溶性正色調光阻。

【先前技術】

對於 193 nm 微影，已有報告提出含有氟醇(尤其是 1,1,1,3,3,3-六氟異丙-2-醇-2-基基團(所謂的六氟醇(HFA)))或磺胺基的光阻。在光阻樹脂中併入 HFA 或磺胺基可改良微影圖案化效能的各種方面。尤其，與使用較親水酸基(諸如羧酸基)的材料相比，基於 HFA 及磺胺類的抗蝕劑的特色是，在部分曝光區域(如，在直線邊緣處)的膨潤較低。有關基於 HFA 之抗蝕劑的範例，請見 Ito 等人，Polym. Adv. Technol. 17:104 (2006)及 Varanasi 等人，J. Photopolymer Sci. Technol. 18:381 (2005)。有關基於磺胺類之抗蝕劑的範例，請見 Varanasi 等人，J. Photopolymer Sci. Technol. 20:481 (2007)及 Li 等人，Proc. SPIE 6519:65190F-1 (2007)。除了在單層光阻中的應用之外，可在先前圖案化光阻上旋轉成型而不會溶解下伏(underlying)圖案的醇溶性光阻也逐漸引起關注。在這些應用中，光阻聚合物中基於 HFA 或磺胺類單體的量可達到 50%或 50%以上的濃度。在此類應用中，EATf-MA (請見如，圖 1 中的聚(EATf-MA))的低玻璃轉換溫度、高鹼溶解率、及低蝕刻抗性限制了其在高解析度光阻中的應用。或者，基於具環鏈基團之 AMNB-Tf-MA 的聚合物提供較高蝕刻抗性、較高玻璃轉換溫度、及較適度鹼溶解

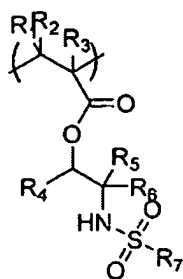
率；然而，此單體合成比較繁複及可由複雜的異構物混合物組成。因此，仍然需要具高解析度、低模糊成像之改良性質的新單體及光阻材料及用於雙重圖案化應用的醇溶性光阻。

【發明內容】

本發明藉由提供包含具有磺胺基及分支連接基團之重複單元的含磺胺類之正色調光阻組成物，克服本技術的需求。

在本發明之一具體實施例中，提供一種正色調光阻組成物，其包含聚合物、PAG、及溶劑，其中聚合物包括：具有磺胺基及分支連接基團的第一重複單元、及包括由酸性不穩定保護基保護之酸基的第二重複單元。

在另一具體實施例中，分支磺胺類取代重複單元具有根據分子式(I)的結構：

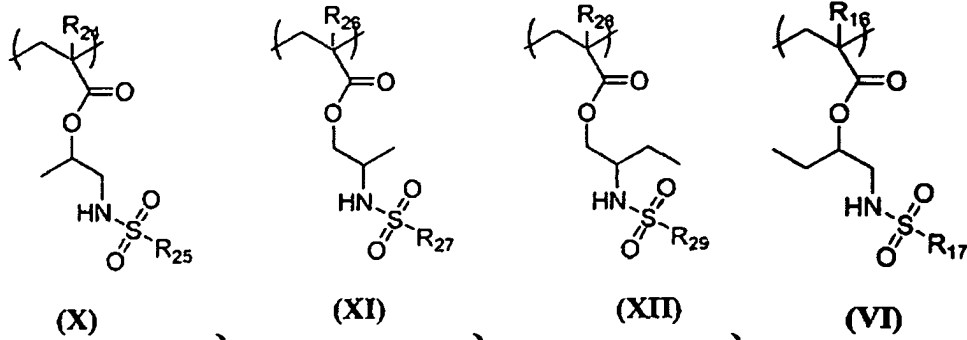


(I) ,

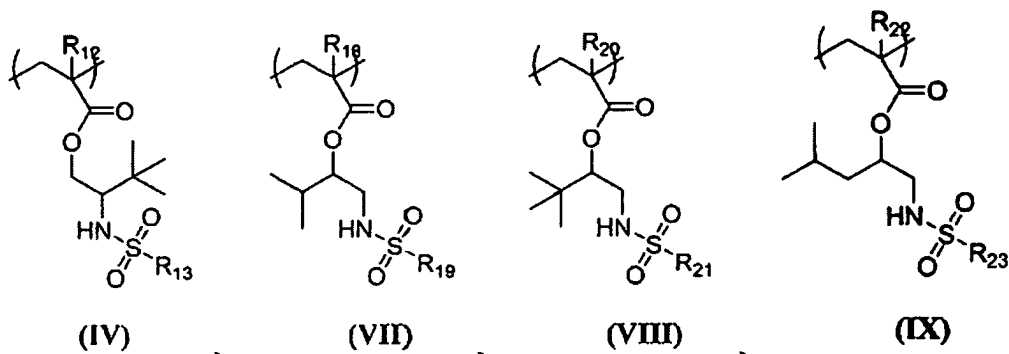
其中 R₁ 及 R₂ 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；R₃ 選自由以下組成的群組：氫、鹵素、C1-C12 烷基、及氟化 C1-C12 烷基；R₄、R₅、及 R₆ 獨立選自氫、氟、C1-C12 烷基、及氟化 C1-C12 烷基；R₇ 係氟化 C1-C12 烷基；及 R₄、R₅、及 R₆ 中至少一者包括碳。

在另一具體實施例中，R7 選自三氟甲基及全氟丁基。

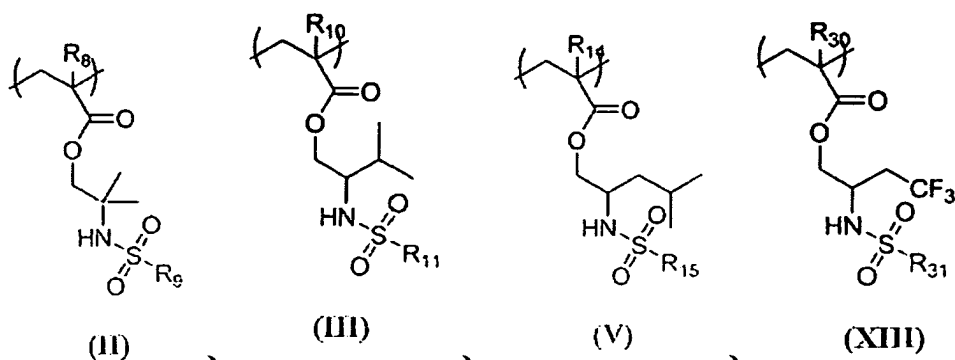
在另外一具體實施例中，磺胺類取代重複單元係分子式 (X)、(XI)、(XII)、及(VI)之一者。



在另一具體實施例中，酸性不穩定分支磺胺類取代重複單元選自由分子式(IV)及(VII)-(IX)組成的群組。



在又另一具體實施例中，酸性不穩定分支磺胺類取代重複單元選自由分子式(II)及(III)、(V)、及(XIII)組成的群組。



在本發明之一具體實施例中，R8、R10、R12、R14、R16、R18、R20、R22、R24、R26、R28、及 R30 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；及 R9、R11、R13、R15、R17、R19、R21、R23、R25、R27、R29、及 R31 獨立為氟化 C1-C12 烷基。

在另一具體實施例中，R9、R11、R13、R15、R17、R19、R21、R23、R25、R27、R29、及 R31 獨立選自三氟甲基及全氟丁基。

在一具體實施例中，第一重複單元構成聚合物莫耳百分比至少 5%。

在另一具體實施例中，酸基選自由羧酸、磺胺、酚、及氟醇組成的群組。

在另外一具體實施例中，保護基選自由三級酯、原酸酯、乙縮醛、縮酮、碳酸、矽醚、及矽酯組成的群組。

在本發明之另一具體實施例中，提供一種圖案化正色調光阻的方法，其包含以下步驟：(a)塗布一層本發明之正色調光阻於一基板上；(b)視情況，烘烤該正色調光阻；(c)以圖案曝光該正色調光阻；(d)視情況，烘烤該曝光正色調光阻；及(e)顯影該正色調光阻，以選擇性移除該正色調光阻的部分。

在本發明之另外一具體實施例中，提供一種圖案化正色調光阻的方法，其包含以下步驟：(a)塗布一層本發明之正色

調光阻於一基板上；(b)視情況，烘烤該正色調光阻；(c)塗布一層頂塗層材料，以形成一頂塗層於該正色調光阻上；(b)視情況，烘烤該頂塗層；(e)以圖案曝光該正色調光阻；(f)視情況，烘烤該曝光正色調光阻；及(g)顯影該正色調光阻，以選擇性移除該頂塗層材料及該正色調光阻的部分。

在一具體實施例中，基板包含圖案化光阻。

在另一具體實施例中，使用 193 nm 水浸式微影執行以圖案曝光。

在另外一具體實施例中，使用水性鹼顯影劑顯影正色調光阻，以選擇性移除光阻的曝光部分，以形成正色調影像。

在另一具體實施例中，使用有機溶劑顯影正色調光阻，以選擇性移除正色調光阻的曝光部分，以形成正色調影像。

在另外一具體實施例中，使用有機溶劑顯影正色調光阻，以選擇性移除正色調光阻的未曝光部分，以形成負色調影像。

【實施方式】

以下陳述是目前咸信為本發明較佳具體實施例之內容的描述。預期本申請案的申請專利範圍將涵蓋功能、目的、或結構上的任何代替或修改。如本說明書及隨附申請專利範圍中所用，除非文中明確指示，否則單數形式的「一」、「一個」及「該」包括複數個所指項目。如本說明書及隨附申請

專利範圍中所用，用語「包含」指明存在所述特徵、步驟、元件、材料、及/或群組，但不排除存在或加入一或多個其他特徵、步驟、元件、材料及/或其群組。

本文用語「正色調光阻」係定義為在其未曝光狀態下，在水性鹼顯影劑(如，0.26N 水性氫氧化四甲銨(TMAH))中為不可溶的光阻材料，且其在曝光及選擇性曝光後烘烤後在水性鹼顯影劑中變成可溶。

如本文所用，使用用語「分支連接基團」指示在本發明聚合組成物上，將磺胺基鍵聯至丙烯酸甲酯基的非直鏈及非環狀鏈基團。「分支連接基團」在分支結構中一定具有至少一個甲基。應明白，至少一個甲基可包括任何含有甲基的基團，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、辛基、癸基、十四基、十六基、二十基、二十四基等。或者，該至少一個甲基可包括官能化甲基，諸如三氟甲基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、或任何其他非環狀氟化烷基。參考分子式(I)，如上所示，R4、R5、及 R6 包含分支連接基團，其中 R4、R5、及 R6 中至少一者包括碳。

如本文所用用語「氟化 C1-C12 烷基」是指包括(但不限於)全氟化 C1-C12 烷基，諸如三氟甲基及全氟丁基。

如本文所用用語「選擇性」或「視情況」用來指示可能會或可能不會發生的情況。例如，在本文所述微影方法中，用語「視情況，烘烤該頂塗層聚合物」、或「視情況，烘烤該曝光光阻」是指在所述方法內，可以或可以不烘烤頂塗層聚合物及/或光阻。

用語「化學增幅」在光阻技術中為眾人所熟知，其代表光阻官能基為光生物種催化的催化反應。化學增幅的基本原則及其在光阻化學中的應用請見 Ito, "Chemical Amplification Resists for Microlithography", Adv. Polym. Sci., vol. 172, pp. 37-245 (2005)。最常見的化學增幅型光阻利用光酸生成劑(PAG)，及最常用的反應機制是保護酸性官能基的酸催化去保護作用。

「正色調光阻」是指曝光於輻射後變成比較可溶於鹼性顯影劑中的光阻。正色調光阻在曝光、顯影時、或在視情況在顯影之前或之後烘烤時不會交聯。相比之下，「負色調光阻」是指曝光於輻射後通常由於光誘導交聯機制變成較不可溶於鹼性顯影劑中的光阻。

用語「負色調顯影」是指在顯影期間移除光阻層的非曝光區域。用語「正色調顯影」是指在顯影期間移除光阻層的曝光區域。

應明白，在某些情況中(如，在形成密集的高解析度圖案時)，所有光阻層可接收某個劑量的輻射曝光。用語「非曝光光阻」是指以與預先曝光光阻相比的給定顯影劑，光阻層在選擇性烘烤之前或之後接收不足劑量以轉變光阻可溶性的部分。相比之下，「曝光光阻」則以與預先曝光光阻相比的給定顯影劑，在選擇性烘烤之前或之後接收足夠的曝光以轉變光阻可溶性。

本發明提供具分支連接基團的磺胺類官能化丙烯酸聚合物(請見圖 2)，比已知磺胺類材料具有增加的疏水性、增

加的玻璃轉換溫度、及適度溶解率。

本發明具分支連接基團之基於磺胺類的丙烯酸甲酯材料顯現明顯比聚(EATf-MA)、聚(1,4-CHTf-MA)或聚(AMNB-Tf-MA)高的靜態後置接觸角(SRCA)數值，且甚至比基於HFA的聚(MA-BTHB-OH)及聚(NBHFAMA)材料的SRCA數值高。另外，隨著分支連接基團的大小變大，玻璃轉換溫度增加且TMAH溶解率降低。尤其，玻璃轉換溫度通常遠遠增加超過聚(EATf-MA)的玻璃轉換溫度。重要的是，這些材料的玻璃轉換溫度現在超過具低活化能量保護基之抗蝕劑所用的一般曝光後烘烤(PEB)溫度(如，90-100°C)。為減少酸擴散及藉此減少影像模糊及增加解析度，必須具有以低於光阻玻璃轉換溫度的溫度實行PEB的能力。有利的是，這些新單體所能夠有的較高玻璃轉換溫度現在允許設計醇溶性光阻材料含有大量這些基於磺胺類單體且仍然具有比必要的PEB溫度高的玻璃轉換溫度，但EATf-MA的低 T_g 並無法達成此點。抗蝕劑上抗蝕之雙重圖案化方案(其中必須將一個光阻塗布於既有光阻圖案上且不會使其溶解或扭曲)需要使用醇溶性光阻。傳統光阻需要使用鑄溶劑，諸如丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)，這將使由傳統光阻材料組成的圖案溶解、膨潤、或扭曲。藉由改變分支連接基團可變化基於磺胺類單體的極性及溶解率，以精確調節光阻效能。

在一具體實施例中，本發明包含正色調光阻組成物，其包含聚合物、PAG、及溶劑，其中聚合物包括：具有磺胺基及分支結構的第一重複單元、及包括由酸性不穩定保護基保護之酸基的第二重複單元。在另外一具體實施例中，重複單元具有根據分子式(VI)及(X)-(XII)之一者的結構。在另一具

體實施例中，重複單元選自由分子式(IV)及(VII)-(IX)組成的群組。在另外一具體實施例中，重複單元選自由分子式(II)、(III)、(V)、及(XIII)組成的群組。在又另一具體實施例中，第一重複單元構成聚合物莫耳百分比至少 5%。重複單元可構成莫耳百分比 5-70%的聚合物，尤其是莫耳百分比 10-50%的聚合物，及更尤其是莫耳百分比 15-40%的聚合物。如熟習本技術者所瞭解，重複單元的莫耳百分比將取決於用來製備本發明組成物(見範例 5-11)之共單體(若有的話)的類型。

化學增幅型光阻中的合適酸性官能基包括羧酸、磺胺類、酚、氟醇、及其他酸基，其可藉由鹼性光阻顯影劑去質子化及在鹼性光阻顯影劑中成為可溶。例如，酸敏酯可藉由光釋放的酸催化轉化成羧酸基。化學增幅通常發生在曝光後烘烤期間，在曝光後烘烤期間，一個光生成酸分子催化曝光區域中許多保護基的去保護作用。所產生的去保護光阻比已曝光光阻或非曝光光阻增加了在鹼性光阻顯影劑中的可溶性。酸性官能基的大量合適酸性不穩定保護基說明於 Wuts 及 Greene 的 "Greene's Protective Groups in Organic Synthesis"，第 4 版，John Wiley & Sons (紐約州 Hoboken，2007)及 Kocienski 的 "Protecting Groups"，第 3 版，Georg Thieme Verlag (德國 Stuttgart，2005)。尤其，保護基包括三級酯、原酸酯、乙縮醛、縮酮、碳酸、矽醚、及矽酯。

含有保護酸基的合適第二重複單元可衍生自包括丙烯酸甲酯、 α -(三氟甲)丙烯酸酯、 α -(氟)丙烯酸酯、及丙烯酸酯單體的共單體，其中以酸性不穩定保護基保護酸基(丙烯酸結構本身的羧酸或單體取代基上的酸性官能性)。替代的共單體包括基於以下項目的共單體：環狀烯烴(如，基於原冰

片烯)單體、乙烯醚單體、苯乙烯單體、烯烴及二烯單體(如，含有一或多個不飽和烯基的單體)。許多適合用於化學增幅型 248 nm、193 nm、157nm、EUV、及電子束光阻的重複單元範例包含以酸性不穩定保護基保護的酸基，請見 Ito，"Chemical Amplification Resists for Microlithography" Adv. Polym. Sci. 172:37-245(2005)。

光阻可包含具有衍生自一或多個單體單元(尤其包含三級酯基團)之重複單元的聚合物。三級酯基團的範例包括可以光酸生成劑(PAG)生成的酸去保護的三級酯基團，諸如揭露於 Ito 等人的 U.S. Pat. No. 4,491,628，"Positive- and Negative-working Resist Compositions with Acid Generating Photoinitiator and Polymer with Acid Labile Groups Pendant from Polymer Backbone"。三級酯基團的非限制性範例包括諸如以下結構基的酯衍生物：甲基金剛烷、乙基金剛烷、甲基環戊烷、乙基環戊烷、甲基環己烷、乙基環己烷、甲基環庚烷、乙基環庚烷、甲基環辛烷、及乙基環辛烷。其他三級酯包括三苯甲酯、異冰片酯、二環丙基甲酯、二甲基環丙基甲酯、及第三丁酯。

重複單元可包含範圍廣泛的其他酸性不穩定基，包括例如：酚的三級碳酸、苄酯、二苯甲酯、乙縮醛、縮酮、三烷基矽酯(諸如三甲基矽酯)、四氫呋喃酯、四氫吡喃酯、3-氧環己醯基、及甲羥戊酸內酯基酯等。

視需要或合宜，光阻聚合物亦可具有以下用途的附加重複單元：增加蝕刻抗性、改變光學性質、改良對基板的附著性、增加對比、減少膨潤、及(一般而言)改良微影效能。在

用於 248 nm、193 nm、157nm、EUV、及電子束微影的化學增幅型抗蝕劑中，適合於這些用途的重複單元範例請見 Ito, "Chemical Amplification Resists for Microlithography" Adv. Polym. Sci.172:37-245 (2005)。

光阻聚合物亦可具有包含內酯基團的附加重複單元，其中包含內酯基團可賦予光阻良好的微影效能。需要時，內酯基團可改良在水性顯影劑中的溶解。含有內酯基團的重複單元範例包括 5-甲基丙烯醯氧基-2,6-降冰片烯碳- γ -內酯、3-甲基丙烯醯氧基甲基-2,6-降冰片烯碳內酯、3-丙烯醯氧基甲基-2,6-降冰片烯碳內酯、 α -丙烯醯氧基- γ -丁內酯、 α -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯、 β -丙烯醯氧基- γ -丁內酯及 β -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯。

光阻聚合物可以是共聚物、三聚物、或四聚物。光阻亦可包含二或多個聚合物的混合物。

正色調光阻可對紫外線輻射(如，i 線或 g 線)、深紫外線輻射(如，波長 < 260 nm)、極紫外線輻射、或電子束輻射較敏感。在一具體實施例中，正色調光阻配方係化學增幅光阻，其對較短波長紫外線輻射(如，< 260 nm 波長)或極紫外線輻射(EUV)或電子束輻射較敏感。尤其，光阻可對包括 254 nm、248 nm、193 nm、157 nm、及 13.5 nm 的波長比較敏感。

光阻配方中的正色調光阻聚合物或寡聚物可代表配方中所含固體的重量百分比達約 99%，及光酸生成劑可代表光阻配方所含固體的重量百分比介於約 0.1%至約 25%。

正色調光阻配方中使用的典型聚合物及寡聚物包括丙烯酸酯、丙烯酸甲酯、環烯烴聚合物、環烯烴順丁烯二酸酐共聚物、環烯烴乙烯醚共聚物、矽氧烷、半矽氧烷、及碳矽烷。寡聚物包括多面體寡聚半矽氧烷、碳水化合物、及其他籠形化合物。視需要，這些聚合物或寡聚物以水性鹼可溶解基、酸性不穩定基、極性官能性、及含矽基適當地官能化。適於化學增幅正色調光阻的聚合物及共單體範例描述於 H. Ito, "Chemical Amplification Resists for Microlithography", *Advances in Polymer Science* 172:37-245 (2005)。

本發明正色調光阻聚合物或寡聚物可以任何已知技術合成，包括陰離子自由基聚合反應及控制自由基聚合反應。控制自由基聚合反應包括原子轉移自由基聚合反應(ATRP)、氮氧化物媒介聚合反應(NMP)、可逆加成分裂鏈轉移(RAFT)聚合反應、基轉移聚合反應(GTP)、催化鏈轉移(CCT)聚合反應、及其他已知方法。本發明光阻聚合物或寡聚物可具有直鏈、分支、超分支、樹枝狀、環狀、或其他拓撲。本發明材料可包含具各種共單體之雜亂、交替、漸變、及其他統計分布的寡聚物或聚合物。此外，本發明光阻聚合物或寡聚物可包含具嵌段、多嵌段、接枝、或其他架構的寡聚物或聚合物。亦可藉由控制分子量、分子量分布(即聚合度分佈性)、及端基，自訂光阻聚合物或寡聚物的性質。分子量可介於 500 g/mol 至 250,000 g/mol，較佳是介於 1,000 g/mol 至 100,000 g/mol，更佳是介於 2,000 g/mol 至 50,000 g/mol，及尤佳是介於 5,000 g/mol 至 30,000 g/mol。聚合度分佈指數(PDI)是聚合物之重量平均分子量與數量平均分子量的比率(即 M_w/M_n)，其可介於 1 至 10，較佳是介於 1 至 2，及更佳是介於 1 至 1.5。

藉由選擇初始種，可操控端基。例如，適當偶氮或過氧化氫起始劑的選擇可決定以自由基聚合反應製成的聚合物中的一些端基。可將鏈轉移劑(諸如硫醇)加入自由基聚合反應中，以降低聚合物的分子量及在聚合物鏈中加入特定端基。或者，可使用特定 RAFT 聚合反應、ATRP、或 NMP 起始劑分子，以在各鏈開頭加入特定端基。此外，以此控制自由基聚合反應技術形成的聚合物在鏈末端具有活性基，其可被取代以安置範圍廣泛的官能性作為聚合物端基。

可使用這些及其他方法自訂光阻聚合物或寡聚物以改良微影效能。

正色調光阻配方通常還包含光酸生成劑(PAG)。光酸生成劑可以是任何曝露於輻射時即生成強酸的化合物，且其與光阻配方的其他成分相容。光化學酸生成劑(PAG)的範例包括但不限於：磺酸鹽、鎘鹽、芳香重氮鹽、硫鹽、二芳基碘鹽及 N-羥基或 N-羥醯亞基的磺酸酯，如 Renner 的美國專利第 4,371,605 號中所揭露。併入本發明光阻的任何 PAG 應具有較高的熱穩定性，即穩定達至少 140°C，使其在預先曝光處理期間不會降解。

在本發明光阻配方中可使用任何合適的光酸生成劑。典型光酸生成劑包括但不限於：

(1) 硫鹽，諸如三苯硫鎘全氟甲磺酸(三苯硫鎘三氟甲磺酸)、三苯硫鎘全氟丁磺酸、三苯硫鎘全氟戊磺酸、三苯硫鎘全氟辛烷磺酸鹽、三苯硫鎘六氟鎂酸鹽、三苯硫鎘六氟砷酸鹽、三苯硫鎘六氟磷酸鹽、三苯硫鎘溴化物、三苯硫鎘氯

化物、三苯硫鎊碘化物、2,4,6-三甲苯基二苯硫鎊全氟丁磺酸、2,4,6-三甲苯基二苯硫鎊苯磺酸鹽、三(第三丁基苯基)硫鎊全氟辛烷磺酸鹽、二苯乙基硫鎊氯化物、及苯甲醯甲基二甲基硫鎊氯化物；

(2)鎊鹽，尤其是鎊鹽，包括二苯碘鎊全氟甲磺酸(二苯碘鎊三氟甲磺酸)、二苯碘鎊全氟丁磺酸、二苯碘鎊全氟戊磺酸、二苯碘鎊全氟辛烷磺酸鹽、二苯碘鎊六氟鎳酸鹽、二苯碘鎊六氟砷酸鹽、雙(第三丁基苯基)碘鎊三氟甲磺酸、及雙(第三丁基苯基)-碘鎊苄基磺酸鹽；

(3) α, α' -雙磺醯基-重氮甲烷，諸如雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷、甲基磺醯基對甲苯磺醯基重氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷、及雙(環己基磺醯基)重氮甲烷；

(4)醯亞胺及羥基醯亞胺的三氟甲磺酸酯，如， α -(三氟甲磺醯氧)-雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧醯亞胺(MDT)；

(5)硝苄磺酸酯，諸如 2-硝苄對甲苯磺酸酯、2,6-二硝苄對甲苯磺酸鹽、及 2,4-二硝苄對三氟甲苯磺酸鹽；

(6)磺醯氧萘醯亞胺，諸如 N-苄酮磺醯氧萘醯亞胺及 N-五氟苯基磺醯氧萘醯亞胺；

(7)五倍子酚衍生物(如，五倍子酚的甲磺酸鹽)；

(8)萘醯-4-疊氮化物；

(9)烷基二碲；

(10)s-三嗪衍生物，如 Buhr 的美國專利第 4,189,323 號中所說明；及

(11)各式各樣的磺酸生成劑，包括第三丁基苯基- α -(對甲苯磺醯氧)-乙酸、第三丁基- α -(對甲苯磺醯氧)乙酸、及 N-羥基-萘醯亞胺十二烷磺酸鹽(DDSN)、及甲苯磺酸安息香。

其他合適的光酸生成劑揭露於 Reichmanis 等人，Chemistry of Materials 3:395 (1991)、及 Yamachika 等人的美國專利第 5,679,495 號。

光酸生成劑可併入光阻聚合物本身。在曝露於紫外線輻射的區域中，聚合物鍵合 PAG 將被光化學轉化成例如聚合物鍵合磺酸基。合適的含 PAG 取代基單體為文獻中所熟知。

可結合本文所提供組成物及方法使用的其他合適酸生成劑將為熟習本技術者所知及/或描述於相關文獻中。

視需要或合宜，正色調光阻配方可包括其他光阻聚合物及添加劑，諸如染料、敏化劑、用作安定劑的添加劑、溶解改良劑或溶解抑制劑、及酸擴散控制劑、鹼性化合物、光可破壞鹼(PDB)、酸擴增劑(AA)、諸如界面活性劑或抗發泡劑的塗覆助劑、交聯劑、光速度控制劑、助黏劑及塑化劑。

可使用染料以調整所調配光阻的光學密度，及敏化劑藉由吸收輻射及將輻射轉移至光酸生成劑，促進光酸生成劑的活性。染料及敏化劑的範例包括芳族，諸如官能化苯、吡啶、嘧啶、伸苯基、茚、萘、蔥、香豆素、蔥醌、其他芳香酮、及任何上述的衍生物及類似物。

在一具體實施例中，光阻配方包括重量百分比約 1%至

約 40% 的溶解改良劑或溶解抑制劑。在另一具體實施例中，光阻配方包括重量百分比約 5% 至約 30% 的溶解改良劑或溶解抑制劑。

在另外一具體實施例中，溶解改良劑及抑制劑在正色調光阻配方及光阻配方的鑄溶劑中具有高可溶性。具有溶解改良劑及/或溶解抑制劑的光阻通常呈現以下特性：較強的溶解抑制、較高曝光溶解率、及在所論波長下為實質透明。此外，這些光阻可呈現出對 T_g 的溫和影響、較強的蝕刻抗性，及顯現良好的熱穩定性(即在約 140°C 或 140°C 以上之溫度下的穩定性)。合適的溶解抑制劑包括但不限於：雙酚-A 衍生物(如，其中一個或兩個羥基基團轉化為第三丁氧取代基或其衍生物，諸如第三丁氧羰基或第三丁氧羰基甲基)；氟化雙酚-A 衍生物，諸如 CF_3 -雙酚 A- $\text{OCH}_2(\text{CO})\text{-O-tBu}$ (以第三丁氧羰基甲基保護的 6F-雙酚 A)；正規鏈或分支乙縮醛基，諸如 1-乙氧乙基、1-丙氧乙基、1-正丁氧乙基、1-異丁氧-乙基、1-第三丁氧乙基、及 1-第三戊氧乙基；及環狀乙縮醛基，諸如四氫呋喃基、四氫吡喃基、及 2-甲氧四氫-吡喃基；雄甾烷-17-烷基羧酸鹽及其類似物，其中在 17-位置的 17-烷基羧酸鹽通常是低烷基。此類化合物的範例包括膽酸、熊果膽酸及石膽酸的低烷基酯，包括甲基膽酸鹽、甲基石膽酸鹽、甲基熊果膽酸鹽、第三丁基膽酸鹽、第三丁基石膽酸鹽、第三丁基熊果膽酸鹽等(請見如，Allen 等人，*J. Photopolym. Sci. Technol.* 8:263 (1995))；此類化合物(同前所述)的羥基-取代的類似物；及以一至三個 C1-C4 氟烷基羰氧基取代基取代的雄甾烷-17-烷基羧酸鹽，諸如第三丁基三氟乙醯基石膽酸鹽(請見如，Allen 等人的美國專利第 5,580,694 號)。

可使用各種不同鹼度的化合物作為安定劑及酸擴散控制添加劑。這些化合物可包括：含氮化合物，諸如脂族一級、二級、及三級胺；環胺，諸如派啉、嘧啉、嗎福啉；芳香雜環，諸如吡啉、嘧啉、噻吩；亞胺，諸如二吡雙環十一烯、胍鹼、醯亞胺、脒、及其他。亦可使用銨鹽，包括烷氧化物的銨、一級、二級、三級、及四級烷基銨鹽及芳基銨鹽，烷氧化物包括氫氧化物、酚鹽、羧酸鹽、芳基及烷基磺酸鹽、磺胺類、及其他。亦可採用包括吡啉鹽的其他陽離子含氮化合物及其他具陰離子之雜環含氮化合物的鹽，諸如烷氧化物，包括氫氧化物、酚鹽、羧酸鹽、芳基及烷基磺酸鹽、磺胺類等。

可使用界面活性劑改良塗覆均勻性，及界面活性劑包括各種離子及非離子、單體、寡聚、及聚合物種。

可採用各種抗發泡劑以抑制塗覆缺陷。

亦可使用助黏劑；同樣地，可採用各種具有此功能的化合物。

視需要，可使用各種單體、寡聚、及聚合塑化劑作為塑化劑，諸如寡甘醇乙醚及聚甘醇乙醚、環脂族酯、及非酸反應性類固醇衍生材料。然而，上述化合物類別或特定化合物並非無所不包及/或具有限制性。

設計用於乾燥 193 nm 微影的習用光阻具有低 SRCA 數值 (~ 50-55°) 及無法接受的 PAG 滲漏率。為使光阻能夠用於浸潤式微影，及明確地說，為減少 PAG 滲漏及增加水接觸

角，已經使用若干材料方法。如果基質光阻聚合物具有足夠的 SRCA 數值，可在光阻配方中使用減少水溶性的 PAG，以減少 PAG 滲漏至浸潤流體中。或者，如果光阻不具有足夠的 SRCA，則可在光阻頂部上塗布保護性頂塗層材料，以防止抗蝕劑成分滲漏及控制水接觸角。

或者，可使用表面活性寡聚或聚合添加劑，以控制表面性質(特別是水接觸角性質)及防止抗蝕劑成分在浸潤式微影期間滲漏至浸潤流體中。大量頂塗層類型及抗蝕劑類型添加劑在文獻中為已知(請見 Sanders 等人，Proc. SPIE 6519:651904 (2007))。表面活性添加劑相對於光阻聚合物的添加量可介於 0.01 wt% 至 20 wt%，及較佳可介於 0.1 wt% 至 5 wt%。

熟習本技術者應瞭解，可使用市場上出售的各種產品，執行上述這些添加劑所實行的功能類型。

在一具體實施例中，正色調光阻配方的所有添加劑總數將包含光阻配方中所含固體的重量百分比小於 20%。在另一具體實施例中，光阻配方的所有添加劑總數將包含光阻配方的重量百分比小於 5%。

其餘正色調光阻配方由鑄溶劑構成。鑄溶劑的選擇受到許多因素的限制，包括但不限於光阻成分的可溶性及可溶混性、塗覆製程、及安全與環境法規。另外，還需要對其他光阻成分具有惰性。在一具體實施例中，鑄溶劑可具有適當揮發性，以允許薄膜的均勻塗覆，但仍允許在塗布後烘烤製程期間明顯減少或完全移除殘餘的溶劑。請見如，Introduction

to Microlithography, Thompson 等人編輯, American Chemical Society, 1994。在多層成像製程中使用光阻配方時, 在成像層光阻中使用的鑄溶劑較佳是對下伏材料沒有溶解力, 否則可能會發生不想要的混合。本發明不限於選擇任何特定的鑄溶劑。一般可從含有乙醚、酯、羥基、及酮的化合物、或這些化合物的混合物選擇合適的鑄溶劑。適當的溶劑範例包括二氧化碳、環戊酮、環己酮、乙基 3-乙氧基丙酸乙酯(EEP)、EEP 及 γ -丁內酯(GBL)的組合、乳酸酯(諸如乳酸乙酯)、伸烷基二醇烷基醚酯(諸如丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA))、伸烷基二醇單烷基酯(諸如甲賽路蘇)、乙酸丁酯、及 2-乙氧乙醇。在一具體實施例中, 溶劑包括乳酸乙酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、乙基 3-乙氧基丙酸乙酯及其混合物。對於抗蝕劑上抗蝕之雙重圖案化方案, 有利的是如果光阻可以諸如 4-甲基-2-戊醇的醇溶劑塗布, 這在薄膜形成期間將不會溶解或扭曲下伏光阻圖案。以上鑄溶劑清單僅為了解說目的, 及不應視為無所不包, 且溶劑的選擇也不應視以任何方式限制本發明。熟習本技術者應瞭解, 可使用任何數量的溶劑或溶劑混合物作為鑄溶劑。

在一具體實施例中, 總重量百分比大於約 50%的正色調光阻配方包含鑄溶劑。在另一具體實施例中, 總重量百分比大於約 80%的正色調光阻配方包含鑄溶劑。

在本發明之另一具體實施例中, 提供一種圖案化正色調光阻的方法, 其包含以下步驟:

- (a) 塗布一層本發明之正色調光阻於一基板上;
- (b) 視情況, 烘烤該正色調光阻;

- (c)以圖案曝光該正色調光阻；
- (d)視情況，烘烤該曝光正色調光阻；及
- (e)顯影該正色調光阻，以選擇性移除該正色調光阻的部分。

光阻通常藉由旋塗塗布在基板上；然而，亦可使用噴塗、浸塗、刮刀塗布、滾軸塗布等。基板可包含晶圓或無機材料薄板，無機材料包括矽及二氧化矽、及其他無機氧化物、氮化物及碳化物。基板亦可包含一或多個附加層，包括單層或多層底部抗反射塗層(BARC)、圖案化光阻、旋塗碳層、平坦化層、頂蓋層、晶種層、介電層、金屬層、及半導體裝置的其他下伏層級。

在塗布光阻後，可視情況在升高的溫度下烘烤基板，以移除殘餘的鑄溶劑及密化光阻薄膜。典型的塗布後烘烤(PAB)溫度介於 60°C 至 150°C，較常見介於 70°C 至 120°C，及甚至更常見介於 80°C 至 100°C。塗布後烘烤可持續 1 秒至 10 分鐘或 10 分鐘以上，不過典型的塗布後烘烤持續 30 至 90 秒。

光阻的薄膜厚度可介於 1 nm 至 5000 nm。在 193 nm 水浸式微影中使用的典型無頂塗層光阻厚度介於 40 至 150 nm。EUV 或電子束微影較佳使用較薄的光阻厚度，及 248 nm、365 nm、或 436 nm 微影較佳使用較厚的層。

可使用紫外線輻射(如，i 線或 g 線)、深紫外線輻射(如，波長 < 260 nm)、極紫外線輻射、或電子束輻射曝光光阻。尤

其可用的波長包括 254 nm、248 nm、193 nm、157 nm、及 13.5 nm。在一具體實施例中，可使用 193 nm 浸潤式微影曝光光阻。在另外一具體實施例中，可使用 193 nm 水浸式微影曝光光阻。由於水的高透明度、良好的折射率、良好的表面張力與黏度比、良好的熱性質、低成本、低毒性、及高純度的即時可用性，水尤其是合適的浸潤流體。

替代性浸潤流體包括酸性水溶液、離子物種(包括無機鹽及銨鹽)、水可溶解有機化合物、界面活性劑、微胞、及奈米粒子。其他浸潤流體包括羥液體。羥浸潤流體可包含直鏈、分支、環狀、及多環飽和烷烴。在這些項目中，8 至 12 碳的飽和多環烷烴尤其具有 193 nm 下高折射率及適當透明度的有利組合。羥浸潤流體範例包括八氫節、1,1-雙環己基、順十氫萘、反十氫萘、順/反十氫萘、及外四氫二環戊二烯。基於水及羥的浸潤流體亦可另外包含奈米粒子。合適的奈米粒子材料範例包括氧化鋅、鎘鋁石榴石、氧化鎂、氧化鋁、二氧化矽。奈米粒子亦可包含配位基或表面接枝界面活性劑，以穩定奈米粒子分散及防止聚集。

在曝光後，可視情況對光阻進行曝光後烘烤(PEB)以促進化學反應。PEB 溫度可介於 50 至 150°C，尤其是介於 60 至 140°C，及更尤其是介於 70 至 130°C。曝光後烘烤製程可持續 1 秒至 10 分鐘，較佳是 2 秒至 2 分鐘，及尤佳是 10 秒至 1 分鐘。

在一具體實施例中，使用標準鹼性光阻顯影劑(通常是 0.26 N 水性氫氧化四甲銨)顯影光阻，以移除光阻的曝光部分，以產生正色調圖案。

在另一具體實施例中，可使用有機溶劑顯影光阻，以移除光阻材料的曝光區以產生正色調圖案。合適的有機溶劑範例包括乙二醇、丙二醇、異丙醇、及其混合物。

在另外一具體實施例中，可使用有機溶劑顯影正色調光阻，以移除非曝光光阻材料以產生負色調圖案。此製程又稱為正色調光阻的負色調顯影。

可直接使用或進一步處理所得光阻圖案。額外處理包括各種微影、表面改質、修整、及沈積製程，特別是雙重圖案化微影製程所需的處理。可在離子植入期間使用光阻圖案保護基板。尤其，光阻圖案最終將轉印至下伏基板。可藉由乾蝕刻或濕蝕刻製程完成圖案轉印。尤其，取決於基板的化學性質，可利用使用含氧或含氟氣體的反應性離子蝕刻(RIE)轉印圖案。如果基板包含底部抗反射塗層(BARC)，在將圖案轉印至下伏基板之前，將需要使用貫穿蝕刻製程。如果使用光可成像或可顯影的 BARC，則不需要使用此製程。如果將圖案轉印至介電材料(諸如氧化層)，則可用諸如鋁、銅、或鎢的導電金屬加襯及接著填充所得特徵，以形成金屬線、內連線、及接點。

以下討論將針對其中將頂塗層塗布於光阻的光阻組成物。應明白，在本發明的上下文中，將頂塗層塗布於光阻係為替代的具體實施例，這並非用來限制本文所述無頂塗層光阻的範疇。

在本發明之另外一具體實施例中，提供一種圖案化正色調光阻的方法，其包含以下步驟：

- (a)塗布一層本發明之正色調光阻於一基板上；
- (b)視情況，烘烤該正色調光阻；
- (c)塗布一層頂塗層材料，以形成一頂塗層於該正色調光阻上；
- (d)視情況，烘烤該頂塗層；
- (e)以圖案曝光該正色調光阻；
- (f)視情況，烘烤該曝光正色調光阻；及
- (g)顯影該正色調光阻，以選擇性移除該頂塗層材料及該正色調光阻的部分。

許多合適的頂塗層在文獻中為已知。早期的頂塗層，諸如東京應化工業株式會社(日本東京)的 TSP-3A，即基於疏水氟聚合物。儘管這些材料具有非常大的後置水接觸角(>100°)並能實現良好的微影效能，但這些氟聚合物頂塗層在標準水性氫氧化四甲銨光阻顯影劑中無法溶解，及因此在抗蝕劑顯影之前，需要額外使用氟化溶劑的頂塗層移除步驟。這些額外製程步驟及材料增加此類型頂塗層的擁有成本。由於這些及其他原因之故，市場上再也無法買到這些頂塗層。作為替代，鹼可溶性頂塗層為較佳，因其可在光阻顯影步驟期間移除

視需要或合宜，除了鑄溶劑及頂塗層聚合物之外，頂塗層配方還可包括其他頂塗層聚合物及/或添加劑，諸如染料、敏化劑、用作安定劑的添加劑、光酸生成劑、溶解改良劑或溶解抑制劑、及酸擴散控制劑、鹼性化合物、光可破壞鹼(PDB)、酸擴增劑(AA)、諸如界面活性劑或抗發泡劑的塗

覆助劑、交聯劑、光速度控制劑、助黏劑及塑化劑。

頂塗層聚合物可另外包含共單體，以調節頂塗層的各種性質。例如，可併入疏水共單體以增加水接觸角數值。合適的疏水共單體包括丙烯酸甲酯、 α -(三氟甲)丙烯酸酯、 α -(氟)丙烯酸酯、及含有烷基、氟烷基、及全氟烷基取代基的丙烯酸酯單體。一些範例包括：1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基丙烯酸甲酯、2,2,2-三氟乙基丙烯酸甲酯、4,4,4,3,3,2,2-七氟丁基丙烯酸甲酯。替代性共單體包括環狀烯烴(如，基於原冰片烯)單體，其可包含疏水基，諸如烷基、氟烷基、及全氟烷基取代基。

亦可併入包含鹼可溶解基的共單體，以進一步提高在鹼性顯影溶液中的溶解率。合適的鹼可溶解基包括羧酸及氟醇(特別是六氟醇)基。代表性含羧酸單體包括丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -(三氟甲基)丙烯酸、 α -(氟)丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、原冰片-5-烯-2-羧酸、原冰片-5-烯-2-甲基-2-羧酸、原冰片-5-烯-2-氟-2-羧酸、原冰片-5-烯-2-三氟甲基-2-羧酸等。

代表性含六氟醇單體包括 5/6-(3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟甲基)丙基)雙環[2.2.1]庚-2-基丙烯酸甲酯(NBHFAMA)、1-環己基-4,4,4-三氟-3-羥基-3-(三氟甲基)丁-1-基丙烯酸甲酯(MA-ACH-HFA)、及 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇-2-基)環己基丙烯酸甲酯、及 1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羥基-戊-4-烯、2-(1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羥基-丙-3-基)原冰片-5-烯(NBHFA)、及 1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羥基-戊-4-基丙烯酸甲酯(MA-BTHB-OH)。其他合適含六氟醇單體報告請見 H.

Ito, "Chemical Amplification Resists for Microlithography", Adv. Polym. Sci., 172:37 (2005)及 Sanders 等人, Proc. SPIE 6519:651904 (2007)。

或者,可替代使用諸如內酯及羧酸酐的鹼反應基。代表性含羧酸酐單體包括順丁烯二酸酐、原冰片-5-烯-2,3-羧酸酐。代表性含內酯基單體包括 α -亞甲基- γ -丁內酯、 γ -亞甲基- γ -丁內酯、2-側氧-四氫呋喃-3-基丙烯酸酯、2-側氧-四氫呋喃-3-基丙烯酸甲酯、5-側氧-四氫呋喃-3-基丙烯酸酯、5-側氧-四氫呋喃-3-基丙烯酸甲酯、六氫-2-側氧-3,5-甲醯-2H-環戊[b]呋喃-6-基丙烯酸甲酯(NLM)等。

可併入含有強酸基的共單體,以調節頂塗層與光阻的交互作用及控制成像光阻結構的輪廓。尤其,已證實含磺酸基單體適於此用途。代表性含磺酸基單體包括乙烯磺酸、烯丙基磺酸、2-磺乙基丙烯酸甲酯、2-磺乙基丙烯酸酯、3-磺丙基丙烯酸甲酯、3-磺丙基丙烯酸酯、2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸、2-甲基丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸、及 4-乙烯基-苯磺酸。

可將含光酸生成劑單體併入頂塗層,以替代含強酸基單體。在曝露於紫外線輻射的區域中,聚合物鍵合 PAG 將被光化學轉化成例如聚合物鍵合磺酸。許多合適的含 PAG 取代基單體在文獻中為已知。

頂塗層溶劑可包含一種溶劑或兩種或多種不同揮發性溶劑。不會溶解下伏抗蝕劑的較佳溶劑包括低脂族醇、脂族醚或芳香醚、全氟烷基醚、氟烷基醚、飽和烴、氫氟碳、全

氟碳及其混合物。範例鑄溶劑包括 2-丁醇、4-甲基-2-戊醇、二正丁基醚、及 2-辛醇及正癸烷的混合物。許多其他合適溶劑的範例為本技術已知。鑄溶劑不包括在總固體計算中。此外，可將安定劑、界面活性劑及其他添加劑(若有的話)加入鑄溶液中。在一範例中，界面活性劑包含鑄溶液總固體含量的重量百分比小於約 1%。在一範例中，安定劑及其他添加劑一起包含鑄溶液總固體含量的重量百分比小於約 10%。界面活性劑、安定劑及其他添加劑可作為固體或溶解固體的溶液加入鹼性鑄溶液中，以形成完整的鑄溶液。

頂塗層通常藉由旋塗塗布在光阻頂部上；然而，亦可使用噴塗、浸塗、刮刀塗布、滾軸塗布等。下伏光阻的薄膜厚度可介於 1 nm 至 5000 nm。在 193 nm 水浸式微影中使用的典型光阻厚度介於 40 至 150 nm。EUV 或電子束微影需要使用較薄的光阻厚度，及 248 nm、365 nm、或 436 nm 微影需要使用較厚的層。

在塗布頂塗層後，可視情況在升高的溫度下烘烤基板，以移除殘餘的鑄溶劑及密化頂塗層薄膜。通常，塗布後烘烤溫度比下伏光阻薄膜的玻璃轉換溫度低，以減少兩個材料層的交互擴散。典型的塗布後烘烤溫度介於 60°C 至 150°C，較常見介於 70°C 至 120°C，及甚至更常見介於 80°C 至 100°C。塗布後烘烤可持續 1 秒至 10 分鐘或 10 分鐘以上，不過典型的塗布後烘烤持續 30 至 90 秒。

光阻的薄膜厚度可介於 1 nm 至 5000 nm。在 193 nm 水浸式微影中使用的典型頂塗層厚度介於 30 至 120 nm。可調整頂塗層的薄膜厚度，以提供良好的抗反射性質及良好的抗

滲漏性。在乾式微影中使用頂部抗反射塗層(TARC)材料以減少反射比及增加微影效能。非吸光 TARC 的理想折射率如下給定：

$$n_{TARC} = \sqrt{n_{immersionfluid} n_{resist}}$$

其中 n_{TARC} 、 $n_{immersionfluid}$ 、及 n_{resist} 分別是 TARC、浸潤流體及光阻的折射率。此外，理想厚度(T)對應於四分之一波長。

$$T_{TARC} = \frac{\lambda_0}{4n_{TARC}}$$

其中 λ_0 是輻射的真空波長。計算吸光 TARC 材料之理想光學性質及厚度之比較普遍的方法在文獻中為已知。

可使用紫外線輻射(如，i 線或 g 線)、深紫外線輻射(如，波長 < 260 nm)、極紫外線輻射、或電子束輻射曝光光阻。尤其可用的波長包括 436 nm、365 nm、254 nm、248 nm、193 nm、157 nm、及 13.5 nm。在一具體實施例中，可使用 193 nm 浸潤式微影曝光光阻。在另外一具體實施例中，可使用 193 nm 水浸式微影曝光光阻。由於水的高透明度、良好的折射率、良好的表面張力與黏度比、良好的熱性質、低成本、低毒性、及高純度的即時可用性，水尤其是合適的浸潤流體。其他可接受的浸潤流體如上文所討論。

在曝光後，可視情況對光阻進行曝光後烘烤(PEB)以促進化學反應。PEB 溫度可介於 50 至 150°C，尤其是介於 60 至 140°C，及更尤其是介於 70 至 130°C。曝光後烘烤製程可持續 1 秒至 10 分鐘，較佳是 2 秒至 2 分鐘，及尤佳是 10 秒至 1 分鐘。

可在顯影下伏正色調光阻之前或在顯影下伏光阻期間移除頂塗層。在一具體實施例中，在光阻顯影製程期間，使用標準鹼性光阻顯影劑(通常是 0.26 N 水性氫氧化四甲銨)移除頂塗層。或者，可在顯影下伏光阻之前，以有機溶劑移除頂塗層。用於此用途的合適溶劑包括先前列出的頂塗層鑄溶劑。此外，可在顯影下伏正色調光阻期間，使用有機溶劑移除頂塗層。在此製程中，可使用有機溶劑，諸如乙二醇、丙二醇、異丙醇、及其混合物，以一個步驟移除正色調光阻的頂塗層及曝光區，以形成正色調圖案。或者，可使用有機溶劑，諸如苯甲醚，以一個步驟移除正色調光阻的頂塗層及未曝光區，以形成負色調圖案。

可直接使用或進一步處理所得光阻圖案。額外處理包括各種微影、表面改質、修整、及沈積製程，特別是雙重圖案化微影製程所需的處理。可在離子植入期間使用光阻圖案保護基板。尤其，光阻圖案最終將轉印至下伏基板。可藉由乾蝕刻或濕蝕刻製程完成圖案轉印。尤其，取決於基板的化學性質，可利用使用含氧或含氟氣體的反應性離子蝕刻(RIE)轉印圖案。如果基板包含底部抗反射塗層(BARC)，在將圖案轉印至下伏基板之前，將需要使用貫穿蝕刻製程。如果使用光可成像或可顯影的 BARC，則不需要使用此製程。如果將圖案轉印至介電材料(諸如氧化層)，則可用諸如鋁、銅、或鎢的導電金屬加襯及接著填充所得特徵，以形成金屬線、內連線、及接點。

實驗

除非另外指明，否則所有等分為按重量計算的等分，溫

度單位為 $^{\circ}\text{C}$ ，及壓力在大氣壓力下或接近大氣壓力。5/6-((三氟甲磺胺基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-基丙烯酸甲酯(AMNB-Tf-MA)及 2-(三氟甲磺胺基)乙基丙烯酸甲酯(EATf-MA)得自 Central Glass (日本)。2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)(AIBN)得自 Aldrich Chemical Co.。另外，所有其他起始材料可從市場上購得或使用已知程序合成。

適當時，在範例中利用以下技術及設備：在室溫下在 Avance 400 光譜儀上獲得 ^1H 、 ^{13}C 及 ^{19}F NMR 光譜。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為重氫丙酮(acetone-d_6)中的鬆弛劑，獲得定量反相閘控 ^{13}C NMR 光譜。在 TA Instrument Hi-Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer 上，在 N_2 中，以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加熱率，實行熱解重量分析(TGA)。在 TA Instruments DSC 2920 調變示差掃描熱量分析儀上，以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加熱率，實行示差掃描熱量分析法(DSC)。使樣本驟升至 130°C ，冷卻至室溫，然後再驟升至 250°C 。使用第二回合加熱的資料，決定玻璃轉換溫度。使用 Waters Model 150 層析儀的大小排阻層析法，測量有關使用四氫呋喃(THF)作為洗提液的聚苯乙烯標準的分子量。在 Nicolet 510 FT-IR 光譜儀上記錄在 KBr 板上成型的薄膜上的 IR 光譜。在 Tencor alpha-step 2000 或 Nanospec 上測量薄膜厚度。使用具 MAXTEC Inc. PLO-10 鎖相振盪器的石英晶體微天平(quartz crystal microbalance, QCM)，研究抗蝕膜在水性 0.26N 氫氧化四甲銨(TMAH)溶液(FujiFILM Optiyield CD)中的溶解動力學。在 193 nm 乾燥曝光工具(ISI, 0.6NA, COG 遮罩)或 193 nm 干涉曝光工具上實行微影評估。

以下範例 2-4 說明從已知含磺胺類之丙烯酸甲酯單體合

成光阻(R1-R3)，及範例 5-11 說明合成本發明的含磺胺類之光阻組成物(R4-R10)。範例 12-17 比較光阻 R1-R10 的微影成像效能。範例 18 證實以醇溶劑溶解可用旋轉成型薄膜中選定光阻的能力。

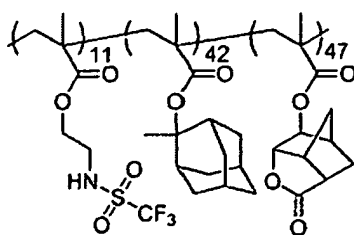
範例 1

合成聚合反應

製備本文聚合物所使用的代表性自由基聚合反應程序如下：在 100 mL 圓底燒瓶中，加入單體(1 eq.)及 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (0.04 eq.)。加入丁酮(OMNISOLV®，試劑級，EM Industries，美國紐約州 Hawthorne)，以製得重量百分比約 25%的固溶體。裝上回流冷凝器與橡膠隔片，及使用氮，利用三個連續幫浦回填週期從溶液中移除氧，同時用力攪拌。在加熱反應以回流整夜之前，將燒瓶放在正氮氣壓力下。在反應完成後，使反應混合物冷卻至室溫，及使聚合物溶液在非溶劑(通常是己烷或甲醇)中沈澱。在陶瓷熔塊布氏漏斗(中等多孔性)上收集沈澱聚合物。視需要使聚合物從丁酮在非溶劑中再沈澱多次，以移除殘餘單體及其他聚合反應副產品(通常總共 2-3 次沈澱)。最終聚合物在陶瓷熔塊布氏漏斗(中等多孔性)上隔離及用過量非溶劑洗滌。聚合物在真空下在 70°C 至 90°C 之間乾燥整夜，其後，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。

範例 2

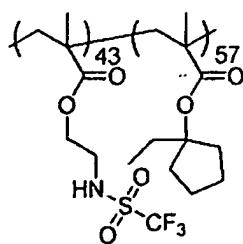
合成聚(EATf-MA/MADMA/NLM) (15:45:40) (R1)



在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-(三氟甲磺胺基)乙基丙烯酸甲酯(EATf-MA) (1.11 g, 4.3 mmol, 0.15 eq.)、2-甲基金剛烷-2-基丙烯酸甲酯(MADMA) (3.0 g, 12.8 mmol, 0.45 eq.)、六氫-2-側氧-3,5-甲醯-2H-環戊[b]呋喃-6-基丙烯酸甲酯(又被描述為 2-側氧-3-氧雜三環[4.2.1.0^{4,8}]壬-5-基丙烯酸甲酯，NLM) (2.53 g, 11.4 mmol, 0.40 eq.)、1-十二烷硫醇(115 mg, 0.57 mmol, 0.02 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (187 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(20 mL)。裝上回流冷凝器與橡膠隔片，及使用氮，利用三個連續幫浦回填週期從溶液中移除氧，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程兩次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。使用 Cr(acac)₃ 作為在 acetone-d₆ 中的鬆弛劑，以反相閘控 ¹³C NMR 決定最終組成物為 11:42:47。產率：5.2 g (68%)。M_n：4040 g/mol。PDI：1.72。T_g：172°C。

範例 3

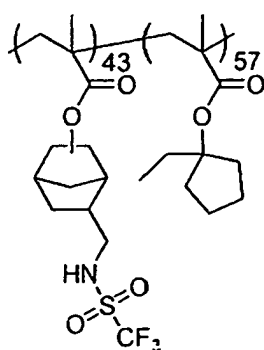
合成聚(EATf-MA/ECPMA) (40:60) (R2)



在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-(三氟甲磺胺基)乙基丙烯酸甲酯(EATf-MA) (2.0 g, 7.7 mmol, 0.4 eq.)、1-乙基環戊基丙烯酸甲酯(ECPMA) (2.1 g, 11.5 mmol, 0.6 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (126 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(10 g)。裝上回流冷凝器與橡膠隔片，及使用氮，利用三個連續幫浦回填週期從溶液中移除氧，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。使用 Cr(acac)₃ 作為在 acetone-d₆ 中的鬆弛劑，以反相閘控 ¹³C NMR 決定最終組成物為 43:57。產率：2.7 g (66%)。M_n：6410 g/mol。PDI：1.35。T_g：98°C。

範例 4

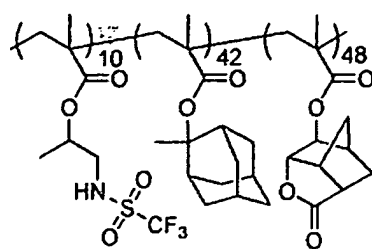
合成聚(AMNB-Tf-MA/ECPMA) (40:60) (R3)



在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 5/6-((三氟甲磺胺基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-基丙烯酸甲酯(AMNB-Tf-MA) (2.0 g, 5.9 mmol, 0.4 eq.)、1-乙基環戊基丙烯酸甲酯(ECPMA) (1.6 g, 8.8 mmol, 0.6 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (96 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(10 g)。裝上回流冷凝器與橡膠隔片，及使用氮，利用三個連續幫浦回填週期從溶液中移除氧，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 43:57。產率：2.8 g (77%)。 M_n ：8900 g/mol。PDI：1.80。 T_g ：106°C。

範例 5

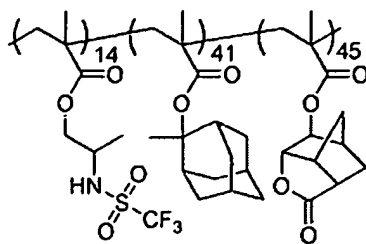
合成聚(1-Me-EATf-MA/MADMA/NLM) (15:45:40) (R4)



在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 1-(三氟甲磺胺基)丙-2-基丙烯酸甲酯(1-Me-EATf-MA) (0.59 g, 2.13 mmol, 0.15 eq.)、2-甲基金剛烷-2-基丙烯酸甲酯(MADMA) (1.5 g, 6.4 mmol, 0.45 eq.)、六氫-2-側氧-3,5-甲醯-2H-環戊[b]呋喃-6-基丙烯酸甲酯(NLM) (1.26 g, 5.7 mmol, 0.40 eq.)、1-十二烷硫醇(58 mg, 0.29 mmol, 0.02 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (93 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(10 g)。裝上回流冷凝器與橡膠隔片，及使用氮，利用三個連續幫浦回填週期從溶液中移除氧，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的甲醇中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程兩次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用甲醇洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 10:42:48。產率：1.9 g (56%)。 M_n ：3380 g/mol。PDI：1.72。 T_g ：未偵測到。

範例 6

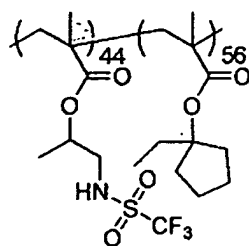
合成聚(2-Me-EATf-MA/MADMA/NLM) (15:45:40) (R5)



在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-(三氟甲磺胺基)丙基丙烯酸甲酯(2-Me-EATf-MA) (0.59 g, 2.13 mmol, 0.15 eq.)、2-甲基金剛烷-2-基丙烯酸甲酯(MADMA) (1.5 g, 6.4 mmol, 0.45 eq.)、六氫-2-側氧-3,5-甲醯-2H-環戊[b]呋喃-6-基丙烯酸甲酯(NLM) (1.26 g, 5.7 mmol, 0.40 eq.)、1-十二烷硫醇(26 mg, 0.13 mmol, 0.01 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (93 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(10 g)。裝上回流冷凝器與橡膠隔片，及使用氮，利用三個連續幫浦回填週期從溶液中移除氧，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的甲醇中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程兩次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用甲醇洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 14:41:45。產率：2.4 g (70%)。 M_n ：4603 g/mol。PDI：1.72。 T_g ：176°C。

範例 7

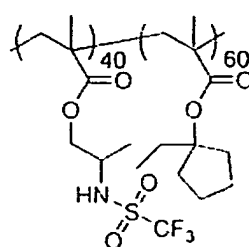
合成聚(1-Me-EATf-MA/ECPMA) (40:60) (R6)



在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 1-(三氟甲磺胺基)丙-2-基丙烯酸甲酯(1-Me-EATf-MA) (2.0 g, 7.3 mmol, 0.40 eq.)、1-乙基環戊基丙烯酸甲酯(ECPMA) (1.99 g, 10.9 mmol, 0.6 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (119 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(10 g)。裝上回流冷凝器與橡膠隔片，及使用氮，利用三個連續幫浦回填週期從溶液中移除氧，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 44:56。產率：2.5 g (62%)。 M_n ：8220 g/mol。PDI：1.48。 T_g ：112°C。

範例 8

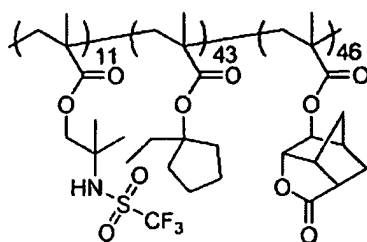
合成聚(2-Me-EATf-MA/ECPMA) (40:60) (R7)



mmol, 0.66 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (68.8 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(7.9 g)。裝上回流冷凝器與橡膠隔片，及使用氮，利用三個連續幫浦回填週期從溶液中移除氧，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的甲醇中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用甲醇洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 34:66。產率：0.81 g (31%)。 M_n ：7220 g/mol。PDI：1.51。 T_g ：165°C。

範例 10

合成聚(2,2-diMe-EATf-MA/ECPMA/NLM) (15:45:40)
(R9)

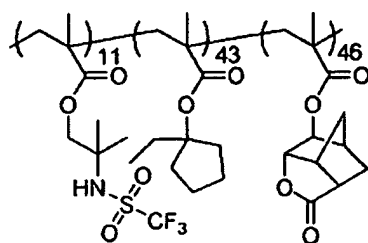


在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-甲基-2-(三氟甲磺胺基)丙基丙烯酸甲酯(2,2-diMe-EATf-MA) (1.0 g, 3.5 mmol, 0.15 eq.)、1-乙基環戊基丙烯酸甲酯(ECPMA) (1.9 g, 10.4 mmol, 0.45 eq.)、六氫-2-側氧-3,5-甲醯-2H-環戊[b]呋喃-6-基丙烯酸甲酯(NLM) (2.05g, 9.2 mmol, 0.40 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基

mmol, 0.66 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (68.8 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(7.9 g)。裝上回流冷凝器與橡膠隔片，及使用氮，利用三個連續幫浦回填週期從溶液中移除氧，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過30 倍的甲醇中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用甲醇洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 34:66。產率：0.81 g (31%)。 M_n ：7220 g/mol。PDI：1.51。 T_g ：165°C。

範例 10

合成聚(2,2-diMe-EATf-MA/ECPMA/NLM) (15:45:40)
(R9)

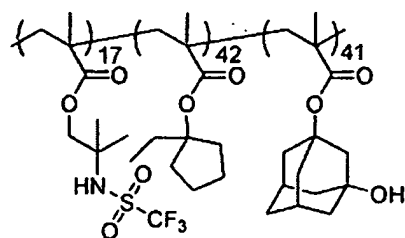


在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-甲基-2-(三氟甲磺胺基)丙基丙烯酸甲酯(2,2-diMe-EATf-MA) (1.0 g, 3.5 mmol, 0.15 eq.)、1-乙基環戊基丙烯酸甲酯(ECPMA) (1.9 g, 10.4 mmol, 0.45 eq.)、六氫-2-側氧-3,5-甲醯-2H-環戊[b]呋喃-6-基丙烯酸甲酯(NLM) (2.05g, 9.2 mmol, 0.40 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基

丙腈) (AIBN) (151 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(10 mL)。裝上回流冷凝器與橡膠隔片，及使用氮，利用三個連續幫浦回填週期從溶液中移除氧，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的甲醇中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用甲醇洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 11:43:46。產率：3.1 g (63%)。 M_n ：8050 g/mol。PDI：1.87。 T_g ：156°C。

範例 11

合成聚(2,2-diMe-EATf-MA/ECPMA/HADMA) (15:45:40)
(R10)



在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-甲基-2-(三氟甲磺胺基)丙基丙烯酸甲酯(2,2-diMe-EATf-MA) (1.0 g, 3.5 mmol, 0.15 eq.)、1-乙基環戊基丙烯酸甲酯(ECPMA) (1.9 g, 10.4 mmol, 0.45 eq.)、3-羥金剛烷丙烯酸甲酯(HADMA) (2.18 g, 9.2 mmol, 0.40 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (151 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(10 mL)。裝上回流冷凝器與橡膠隔片，及

使用氮，利用三個連續幫浦回填週期從溶液中移除氧，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的甲醇中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用甲醇洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 17:42:41。產率：4.3 g (84%)。 M_n ：6750 g/mol。PDI：2.43。 T_g ：> T_{decomp} 。

表 1：光阻的性質。

項目	光阻	進料比	聚合物比	M_n [g/mol]	PDI	T_g [°C]
已知材料						
R1	聚(EATf-MA/MADMA/NLM)	15:45:40	11:42:47	4040	1.72	172
R2	聚(EATf-MA/ECPMA)	40:60	43:57	6410	1.35	98
R3	聚(AMNB-Tf-MA/ECPMA)	40:60	43:57	8900	1.80	106
發明材料						
R4	聚(1-Me-EATf-MA/MADMA/NLM)	15:45:40	10:42:48	3380	1.72	ND
R5	聚(2-Me-EATf-MA/MADMA/NLM)	15:45:40	14:41:45	4603	1.73	176
R6	聚(1-Me-EATf-MA/ECPMA)	40:60	44:56	8220	1.48	112
R7	聚(2-Me-EATf-MA/ECPMA)	40:60	40:60	8260	1.47	108
R8	聚(2,2-diMe-EATf-MA/MADMA)	33:66	34:66	7220	1.51	165
R9	聚(2,2-diMe-EATf-MA /ECPMA/NLM)	15:45:40	11:43:46	8050	1.87	156
R10	聚(2,2-diMe-EATf-MA /ECPMA/HADMA)	15:45:40	17:42:41	6750	2.43	ND

範例 12

含有基於 MADMA 之抗蝕劑的抗蝕劑配方(R1、R4 及 R5)

攪拌光阻基底樹脂(0.125 g)、三苯硫鎊九氟丁磺酸鹽 (PGMEA 中 20 wt%溶液的 126 mg)、N-苯基苯並咪唑 (PGMEA 中 0.5 wt%溶液的 432 mg)、及 9.5 g 的溶劑 (PGMEA/ γ -丁內酯，重量比 7:3)，然後以 0.2 μ m PTFE 濾器過濾。PAG 添加量：相對於光阻基底樹脂為 5 wt%。淬滅體添加量：相對於 PAG 為 25 mol%。總光阻溶液固體含量：~ 5 wt%。

範例 13

成像含有基於 MADMA 之抗蝕劑的抗蝕劑(R1、R4 及 R5)

在塗有 780 埃 ARC-29A (Brewer Science)的 5 英吋矽晶圓上，以 3000 rpm 使光阻旋轉成型 30 秒。以 125°C 實行塗布後烘烤 60 秒。使用 Ultratech 193 nm 迷你型步進機 (0.6NA，鉻膜玻璃遮罩)成像直線-間隔圖案。曝光晶圓以 140°C 烘烤 60 秒，其後用 0.26N TMAH 顯影劑(Optiyield CD, FujiFILM)顯影 60 秒。晶圓用去離子水清洗，及旋轉脫水乾燥。

使用基於 2-甲基金剛烷丙烯酸甲酯的光阻(R1、R4、及 R5)的成像結果如圖 3 所示。所有光阻顯示相近的成像效能。特定基於磺胺類單體的影響為 MADMA 及 NLM 在這些

材料中的高比例所提供的高玻璃轉換溫度所遮蔽。基於磺胺類單體對光阻之玻璃轉換溫度的影響及因此對成像效能的影響，在具有較低 T_g 共單體(如，ECPMA)及較高相對含量之基於磺胺類單體的光阻(諸如光阻 R2、R3、R6 及 R7)中比較明顯。

範例 14

含有 ECPMA 的抗蝕劑配方(R2、R3、R6 及 R7)

攪拌光阻基底樹脂(0.200 g)、三苯硫鎊九氟丁磺酸鹽(PGMEA 中 20 wt%溶液的 50 mg)、N-苯基苯並咪唑(PGMEA 中 0.5 wt%溶液的 173 mg)、及 1.8 g 的溶劑(PGMEA)，然後以 0.2 μm PTFE 濾器過濾。PAG 添加量：相對於光阻基底樹脂為 5 wt%。淬滅體添加量：相對於 PAG 為 25 mol%。總光阻溶液固體含量：~9 wt%。

範例 15

成像含有 ECPMA 的抗蝕劑(R2、R3、R6 及 R7)

在塗有 780 埃 ARC-29A (Brewer Science)的 5 英吋矽晶圓上，以 2000 rpm 使光阻旋轉成型 30 秒。以 110°C 實行塗布後烘烤 60 秒。使用 Ultratech 193 nm 迷你型步進機(0.6NA，鉻膜玻璃遮罩)成像直線-間隔圖案。曝光晶圓以 120°C 烘烤 60 秒，其後用 0.26N TMAH 顯影劑(Optiyield CD, FujiFILM)顯影 60 秒。晶圓用去離子水清洗，及旋轉脫水乾燥。

基於 1-乙基環戊基丙烯酸甲酯(ECPMA)之光阻(R2、R3、R6 及 R7)的成像結果如圖 4 所示。基於具有磺胺基及直鏈基團之丙烯酸甲酯單體的光阻 R2 呈現直線塌陷的較差成像現象。相比之下，基於具有磺胺基及分支連接基團之丙烯酸甲酯單體(諸如 1-Me-EATf-MA 及 2-Me-EATf-MA)的光阻 R6 及 R7 顯示成像效能與基於具有磺胺基及環鏈基團之丙烯酸甲酯單體(AMNB-Tf-MA)的光阻 R3 的相等。

範例 16

含有 2,2-diMe-EATf-MA 的抗蝕劑配方(R9-R10)

攪拌光阻基底樹脂(0.200 g)、三苯硫鎊九氟丁磺酸鹽(PGMEA 中 20 wt%溶液的 60 mg)、N-苯基苯並咪唑(PGMEA 中 0.5 wt%溶液的 206 mg)、及 2.58 g 的溶劑(PGMEA/環己酮，重量比 7:3)，然後以 0.2 μm PTFE 濾器過濾。PAG 添加量：相對於光阻基底樹脂為 6 wt%。淬滅體添加量：相對於 PAG 為 25 mol%。總光阻溶液固體含量： ~ 7 wt%。

範例 17

成像含有 2,2-diMe-EATf-MA 的抗蝕劑(R9-R10)

在塗有 780 埃 ARC-29A (Brewer Science)的 5 英吋矽晶圓上，以 3400 rpm 使光阻旋轉成型 30 秒。以 110°C 實行塗布後烘烤 60 秒。使用 Ultratech 193 nm 迷你型步進機(0.6NA，鉻膜玻璃遮罩)成像直線-間隔圖案。曝光晶圓以 120°C 烘烤 60 秒，其後用 0.26N TMAH 顯影劑(Optiyield CD, FujiFILM)顯影 60 秒。晶圓用去離子水清洗，及旋轉

脫水乾燥。

基於 2,2-diMe-EATf-MA 之光阻(R8-R10)的成像如圖 5 所示。

範例 18

光阻在醇溶劑中的可溶性

逐一製備光阻 R2、R3、R6、R7、及 R8 在 4-甲基-2-戊醇中的 5 wt% 溶液，及以 0.2 μm PTFE 濾器過濾。在 2 英寸矽晶圓上，以 2000 rpm 使薄膜旋轉成型 40 秒。在成型後，以 110°C 對塗覆晶圓進行塗布後烘烤 60 秒。在以 4-甲基-2-戊醇澆鑄成型時，所有光阻(R2、R3、R6、R7、及 R8)形成平滑一致的薄膜。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示已知基於磺胺類及基於六氟醇之丙烯酸甲酯均聚物之靜態後置接觸角(SRCA)、TMAH 溶解率、及玻璃轉換溫度(T_g)的比較。

圖 2 顯示本發明具分支連接基團之基於磺胺類的丙烯酸甲酯均聚物之靜態後置接觸角(SRCA)、TMAH 溶解率、及玻璃轉換溫度(T_g)的比較。

圖 3 係一系列掃描電子顯微照片，其顯示本發明基於 2-甲基金剛烷丙烯酸甲酯之光阻的成像。

圖 4 係一系列掃描電子顯微照片，其顯示本發明基於 1-乙基環戊基丙烯酸甲酯之光阻的成像。

圖 5 係一系列掃描電子顯微照片，其顯示使用本發明光阻 R8-R10 之 140 nm 半間距直線-間隔圖案的 193 nm 微影成像。

【主要元件符號說明】

無

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100105052

※申請日：100年2月16日

※IPC分類：

G03F7/38 (2006.01)

C58F7/38 (2006.01)

H01L21/527 (2006.01)

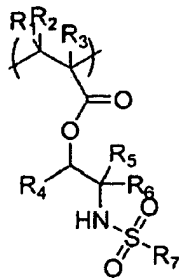
一、發明名稱：(中文/英文)

含磺胺類之光阻組成物及其使用方法

SULFONAMIDE-CONTAINING PHOTORESIST COMPOSITIONS
AND METHODS OF USE

二、中文發明摘要：

揭示在微影製程中使用的含磺胺類之光阻組成物，其具有高解析度、低模糊成像的改良性質。亦揭示用於抗蝕劑上抗蝕 (resist-on-resist)應用的醇溶性光阻。本發明含磺胺類之光阻組成物包括正色調光阻組成物，其包括具有分支連接基團的磺胺類取代重複單元如分子式(I)所示：

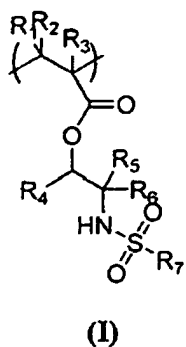


(I)

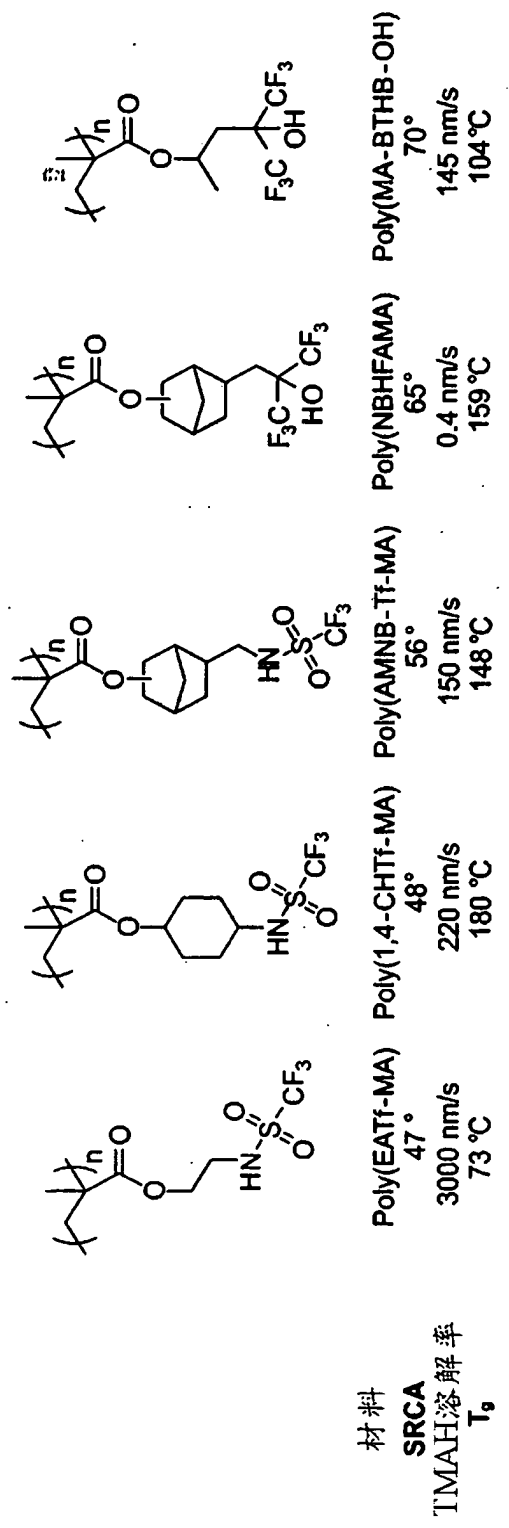
三、英文發明摘要：

Provided are sulfonamide-containing photoresist compositions for use in lithographic processes that have improved properties for high resolution, low blur imaging. Also provided are alcohol-soluble photoresists for

resist-on-resist applications. The sulfonamide-containing photoresist compositions of the present invention include positive-tone photoresist compositions that have sulfonamide-substituted repeat units with branched linking group as shown in Formula (I):



八、圖式：



材料
 SRCA
 TMAH溶解率
 T_g

圖1

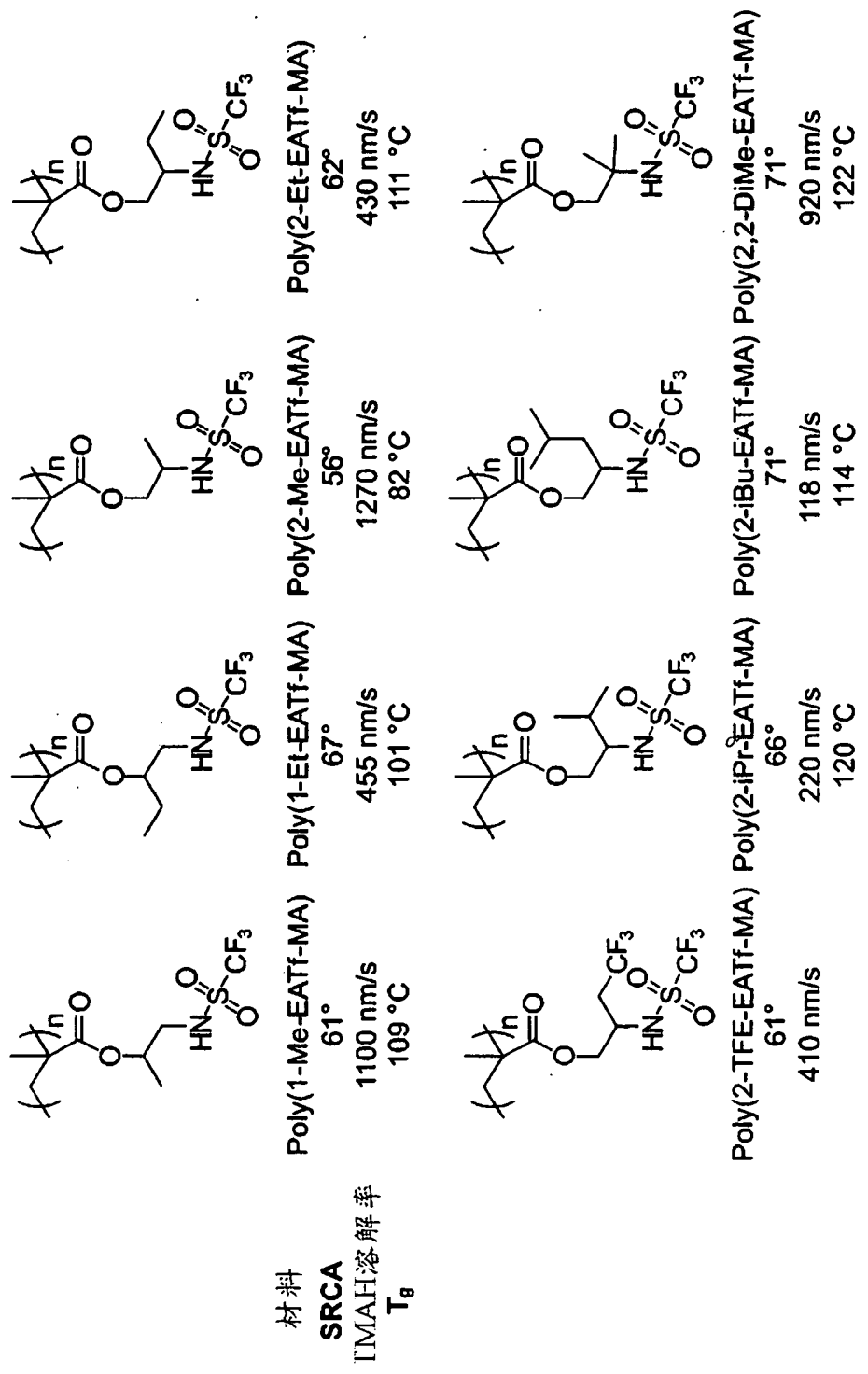


圖2

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 2。

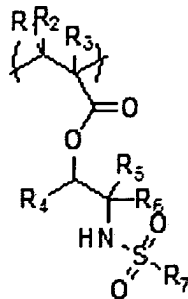
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

● 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無。

七、申請專利範圍：

104年1月21日	修正 對線	頁(本)
-----------	----------	------

1. 一種正色調光阻組成物，其包含一聚合物、一 PAG、及一溶劑，其中該聚合物包括根據分子式(I)具有一磺胺基及一支連接基團的一第一重複單元：



(I)

及包括為一酸性不穩定保護基所保護之一酸基的一第二重複單元，其中：

R1 及 R2 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；

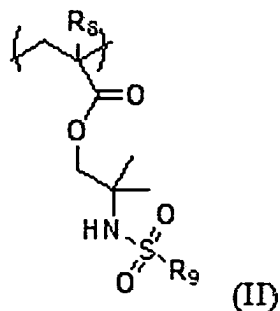
R3 選自由以下組成的群組：氫、鹵素、C1-C12 烷基、及氟化 C1-C12 烷基；

R4、R5、及 R6 獨立選自氫、氟、C1-C12 烷基、及氟化 C1-C12 烷基；

R7 係氟化 C1-C12 烷基；及

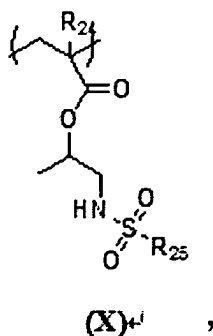
R4、R5、及 R6 中至少一者包括碳，

其中該組成物排除以下之選項：根據分子式(II)的重複單元且 R8 為甲基及 R9 為三氟甲基，



(II)

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中 R7 選自三氟甲基及全氟丁基。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該組成物包含一根據分子式(X)的重複單元：

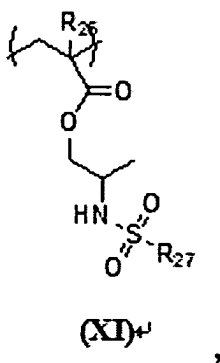


其中：

R₂₄ 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；及

R₂₅ 係氟化 C1-C12 烷基。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之組成物，其中 R₂₅ 選自三氟甲基及全氟丁基。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該組成物包含一根據分子式(XI)的重複單元：



其中：

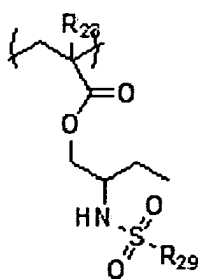
R26 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；及

R27 係氟化 C1-C12 烷基；或

其中 R27 選自三氟甲基及全氟丁基。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，

其中該組成物包含一根據分子式(XII)的重複單元：



(XII)^u ,

其中：

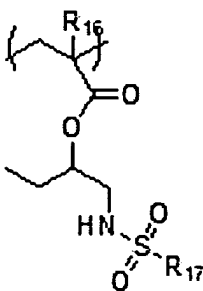
R28 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；及

R29 係氟化 C1-C12 烷基；或

其中 R29 選自三氟甲基及全氟丁基。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，

其中該組成物包含一根據分子式(VI)的重複單元：



(VI)^u ,

其中：

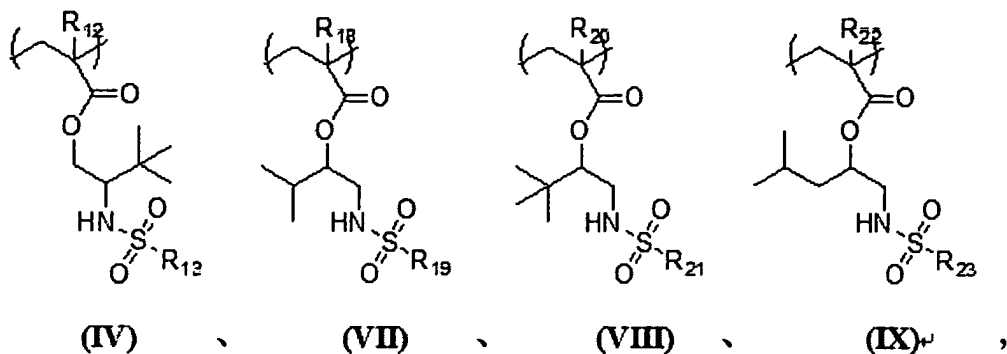
R16 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；及

R17 係氟化 C1-C12 烷基；或

其中 R17 選自三氟甲基及全氟丁基。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，

其中該組成物包含一重複單元選自由分子式(IV)及(VII)-(IX)組成的群組：



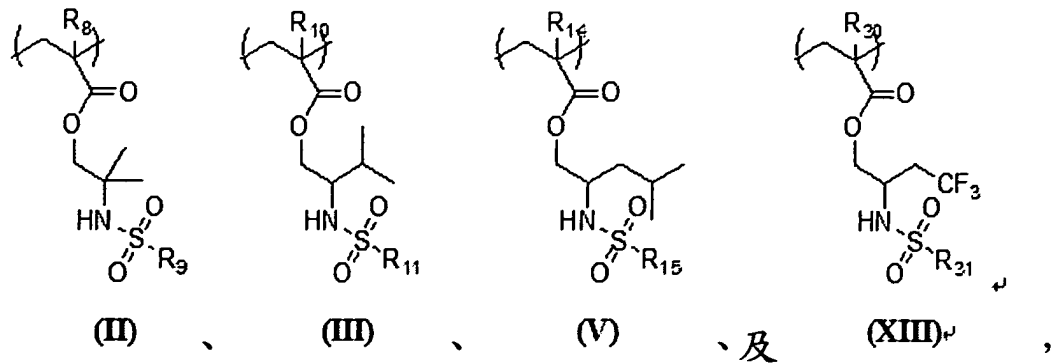
其中：

R12、R18、R20、及 R22 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；及

R13、R19、R21、及 R23 獨立各為氟化 C1-C12 烷基；或其中 R13、R19、R21、及 R23 獨立選自三氟甲基及全氟丁基。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中

其中該組成物包含一重複單元選自由分子式(II)、(III)、(V)及(XIII)組成的群組：



其中：

R8 選自由以下組成的群組：氫、氟、及三氟甲基；

R10、R14、及 R30 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、
甲基、及三氟甲基；

R9 選自由以下組成的群組：氟化 C2-C12 烷基或全氟丁基；
及

R11、R15、及 R31 獨立各為氟化 C1-C12 烷基；或

其中 R11、R15、及 R31 獨立選自三氟甲基及全氟丁基。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該第一重複單元
構成該聚合物莫耳百分比至少 5%。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該酸基選自由羧
酸、磺胺類、酚、及氟醇組成的群組；或其中該保護基選自
由三級酯、原酸酯、乙縮醛、縮酮、碳酸、矽醚、及矽酯組
成的群組。

12. 一種圖案化一正色調光阻之方法，其包含以下步驟：

(a) 塗布一層如申請專利範圍第 1 項所述之正色調光阻於一
基板上；

(b) 視情況，烘烤該正色調光阻；

(c) 以圖案曝光該正色調光阻；

- (d)視情況，烘烤該曝光正色調光阻；及
- (e)顯影該正色調光阻，以選擇性移除該正色調光阻的部分。
- 13.如申請專利範圍第12項所述之方法，其中該基板包含一圖案化光阻；或其中使用193 nm水浸式微影執行以圖案曝光。
- 14.如申請專利範圍第12項所述之方法，其中使用一水性鹼顯影劑顯影該正色調光阻，以選擇性移除該光阻的曝光部分，以形成一正色調影像；或其中使用一有機溶劑顯影該正色調光阻，以選擇性移除該正色調光阻的曝光部分，以形成一正色調影像。
- 15.如申請專利範圍第12項所述之方法，其中使用一有機溶劑顯影該正色調光阻，以選擇性移除該正色調光阻的未曝光部分，以形成一負色調影像。
- 16.一種圖案化一正色調光阻之方法，其包含以下步驟：
- (a)塗布一層如申請專利範圍第1項所述之正色調光阻於一基板上；
- (b)視情況，烘烤該正色調光阻；
- (c)塗布一層頂塗層材料，以形成一頂塗層於該正色調光阻上；
- (d)視情況，烘烤該頂塗層；
- (e)以圖案曝光該正色調光阻；
- (f)視情況，烘烤該曝光正色調光阻；及
- (g)顯影該正色調光阻，以選擇性移除該頂塗層材料及該正色調光阻的部分。

17. 如申請專利範圍第 16 項所述之方法，其中該基板包含一圖案化光阻；或其中使用 193 nm 水浸式微影執行以圖案曝光。
18. 如申請專利範圍第 16 項所述之方法，其中該顯影步驟包含使用一水性鹼顯影劑選擇性移除該頂塗層及該光阻的曝光部分，以形成一正色調影像。
19. 如申請專利範圍第 16 項所述之方法，其中該顯影步驟包含使用一有機溶劑選擇性移除該頂塗層及該正色調光阻的曝光部分，以形成一正色調影像；或其中該顯影步驟包含使用一有機溶劑選擇性移除該頂塗層及該正色調光阻的未曝光部分，以形成一負色調影像。