



(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 I474128 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 21 日

(21) 申請案號：098139096

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 18 日

(51) Int. Cl. : G03F7/20 (2006.01)

G03F7/11 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

C08F212/32 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

C08F220/26 (2006.01)

(30) 優先權：2008/11/19 美國

61/199,660

(71) 申請人：羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC (US)

美國

(72) 發明人：王大洋 WANG, DEYAN (US) ; 徐承柏 XU, CHENG-BAI (US) ; 巴克雷 喬治 G BARCLAY, GEORGE G. (GB)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

(56) 參考文獻：

TW 200804988

WO 2008/021291A2

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 35 頁

(54) 名稱

包含雜取代之碳環系芳基成份之光微影組成物及方法

COMPOSITIONS COMPRISING HETERO-SUBSTITUTED CARBOCYCLIC ARYL COMPONENT AND PROCESSES FOR PHOTOLITHOGRAPHY

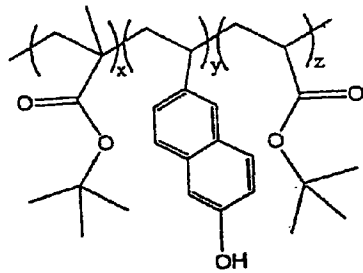
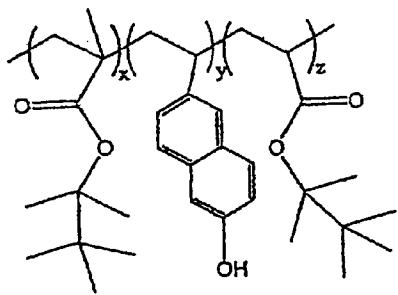
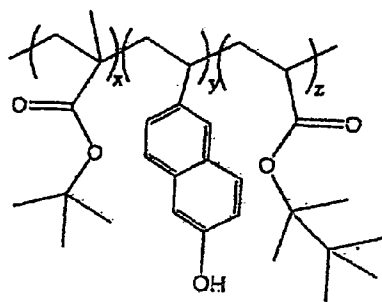
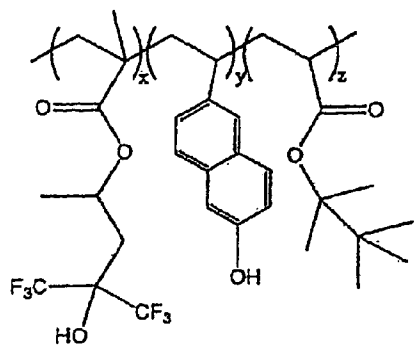
(57) 摘要

本發明提供用於浸沒光微影法之新穎光阻組成物。本發明之較佳的光阻組成物包括一種或多種具有雜取代之碳環系芳基之材料。本發明之特佳的光阻可在浸沒式光微影處理過程中使光阻材料向與該光阻層接觸之浸沒流體之浸出減少。

New photoresist compositions are provided that are useful for immersion lithography. Preferred photoresist compositions of the invention comprises one or more materials that have hetero-substituted carbocyclic aryl groups. Particularly preferred photoresists of the invention can exhibit reduced leaching of resist materials into an immersion fluid contacting the resist layer during immersion lithography processing.

I474128

TW I474128 B



## 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： 98139096 G0F 20 (2006.01)

※申請日： 98.11.18 ※IPC 分類： G0F 21 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

包含雜取代之碳環系芳基成份之光微影組成物及方法  
COMPOSITIONS COMPRISING HETERO-SUBSTITUTED  
CARBOCYCLIC ARYL COMPONENT AND PROCESSES FOR  
PHOTOLITHOGRAPHY

G0F 24 (2006.01)

G0F 22 (2006.01)

二、中文發明摘要：

G0F 26 (2006.01)

H01 27 (2006.01)

本發明提供用於浸沒光微影法之新穎光阻組成物。本發明之較佳的光阻組成物包括一種或多種具有雜取代之碳環系芳基之材料。本發明之特佳的光阻可在浸沒式光微影處理過程中使光阻材料向與該光阻層接觸之浸沒流體之浸出減少。

三、英文發明摘要：

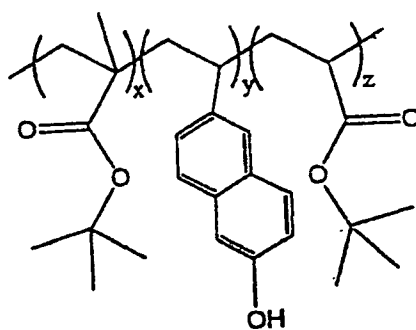
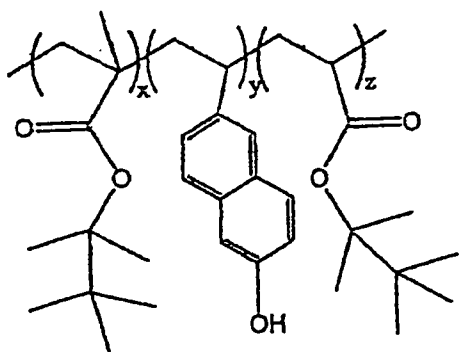
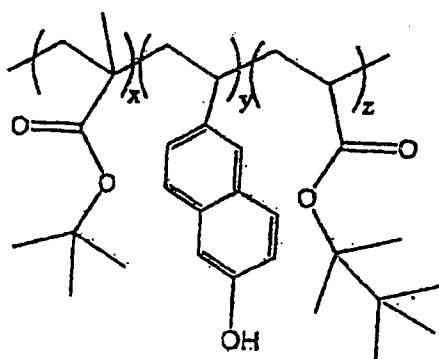
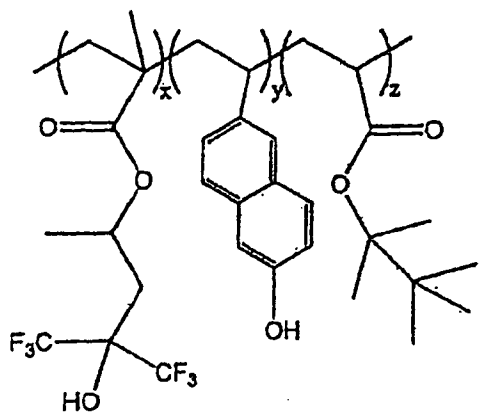
New photoresist compositions are provided that are useful for immersion lithography. Preferred photoresist compositions of the invention comprises one or more materials that have hetero-substituted carbocyclic aryl groups. Particularly preferred photoresists of the invention can exhibit reduced leaching of resist materials into an immersion fluid contacting the resist layer during immersion lithography processing.

四、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第 ( ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於特別適用於浸沒式微影法之新穎光阻組成物。本發明之較佳的光阻組成物包括一種或多種包含具有雜環取代(特別是羰基或硫基)之碳環系芳基單元之材料。特別地，該一種或多種包括雜取代之碳環系芳基單元之材料與阻劑之樹脂成份為實質上不可混合(non-mixable)。本發明之特佳的光阻在以鹼性水溶液顯影之後可顯現減少的缺陷。

### 【先前技術】

光阻係用於將影像轉印至基材之光敏膜。光阻之塗覆層係形成於基材上，之後該光阻層通過光罩曝露於活化輻射源。該光罩具有對活化輻射不透明之區域以及對活化輻射透明之其他區域。曝露於活化輻射使該光阻塗層發生光誘導化學轉換，而將該光罩之圖案轉移至塗覆有該光阻之基材。曝光之後，將該光阻顯影以獲得允許基材之選擇性加工之浮雕影像。請見第 2006/0246373 號美國專利申請公開案及第 7,244,542 號美國專利案。

半導體工業之發展由摩爾定律(Moore's law)所驅使，該定律認為 IC 裝置之複雜度平均每兩年翻一倍。這使得微影式轉移具有不斷減小之特徵尺寸之圖案及結構之需求成為必要。

儘管目前可用的光阻適合用於多種應用，現有的阻劑亦可能具有顯著的缺點，特別是在高性能應用中，例如形

成高解析之次四分之一微米(sub-quarter micron)甚至次十分之一微米(sub-tenth micron)特徵。

### 【發明內容】

本發明提供新穎光阻組成物及方法。光阻組成物包括含有一種或多種單元之材料，該一種或多種單元為包括具有雜環取代之碳環系芳基之單元，該具有雜環取代之碳環系芳基係包括具有雜環取代(如羥基萘基)之多環碳環系芳基。

更特別地，本發明之較佳的光阻可包括：

(i) 一種或多種樹脂，

(ii) 光活性成份，可適當地包括一種或多種光酸產生劑化合物以及

(iii) 一種或多種包含具有雜環取代之碳環系芳基之材料。較佳地，該一種或多種包含雜取代之碳環系芳基單元之材料與該阻劑之一種或多種樹脂係實質上不可混合。

### 【實施方式】

用於本發明之光阻之特佳的材料為除了含有雜取代之碳環系芳基之外還含有官能性之樹脂，如該等較佳的樹脂可包括光酸不安定基以及氟化基，包括氟醇類(如  $-C(OH)(CF_3)_2$ )。包括經聚合之丙烯酸酯基(包括含有光酸不安定部分及/或氟化部分之丙烯酸酯基)之樹脂亦較佳。

本發明之特佳的光阻可顯現減少的缺陷，該缺陷係與光阻組成物所形成之光阻浮雕影像相關。於某些方面，可最小化或避免所形成之光阻浮雕影像之線條之間之微細橋

接(micro-bridging)。

本發明所述之與一種或多種光阻樹脂實質上不可混合之一種或多種材料可為任何添加至光阻後使得以鹼性水溶液顯影之缺陷減少之材料。

用於本發明之光阻之適當的實質上不可混合之材料包括除了含有具有雜環取代之碳環系芳基之外還含有矽及/或氟取代之組成物。

亦較佳的為彼等具有含光酸不安定基之雜取代之碳環系芳基單元之材料(其可為實質上不可混合之材料)，該光酸不安定基之實例為光酸不安定酯或縮醛基，包括本發明所述之用於化學放大型光阻之樹脂成份之基團。

用於本發明之光阻之較佳的具有雜取代之碳環系芳基單元之材料(可為實質上不可混合之材料)亦可溶於用於調製該光阻組成物之相同有機溶劑中。

與該光阻之樹脂成份之其中一種或多種樹脂相比，用於本發明之光阻之特佳的實質上不可混合之材料亦具有較低的表面能及/或較小液體動力學體積(hydrodynamic volume)。該較低的表面能可促使該實質上不可混合之材料分離至或移動至經塗覆之光阻塗覆層之頂部或上部。另外，相對較小較大的液體動力學體積亦較佳，因其可促使該一種或多種實質上不可混合之材料有效地移動(較高擴散系數)至該經塗覆之光阻塗覆層之上方區域。

用於本發明之光阻之較佳的實質上不可混合之材料亦可溶於光阻顯影液組成物中(如 0.26 當量(N)鹼性水溶

液(如 0.26 N 氫氧化四甲基銨(TMAH)水性顯影劑))。因此，除了上述光酸不安定基之外，其他鹼性水溶液可溶解基團(aqueous base-solubilizing group)還可包括於該實質上不可混合之材料中，如羥基、氟醇(如 $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ )、羧基等。

用於本發明之光阻之較佳的具有雜取代之碳環系芳基單元之材料(可為實質上不可混合之材料)亦可包括視需要經取代之磺醯胺基，包括諸如  $\text{RS}(=\text{O})(\text{X})\text{NR}'_2$ ，其中 R 為非氫取代基，特別是 $-\text{OH}$ (以提供 $-\text{SO}_3\text{H}$ )之基；視需要經取代之 $\text{C}_{1-20}$ 烷基以及拉電子基，如鹵素(尤其為氟)或鹵烷基(如氟烷基，如 $\text{F}_3\text{C}-$ )。於  $\text{RS}(=\text{O})(\text{X})\text{NR}'_2$  中，X 為間隔基(如化學鍵或 1 至 8 個碳鍵聯)，且每個 R' 獨立為氫或非氫取代基，如視需要經取代  $\text{C}_{1-20}$  烷基，包括上述對 R 所定義之基團。該等磺醯胺基適當地可存在於烷基鍵聯(如  $\text{C}_{1-12}$  烷基)、經聚合之丙烯酸酯基或其他部分上。

因此，應理解本發明所引用之術語“磺醯胺”包括其中磺醯基( $\text{SO}_2$ )部分係直接鍵聯(如  $\text{RS}(=\text{O})(\text{X})\text{NR}'_2$  中之 X 為化學鍵)至氮之磺醯胺，以及其中磺醯基( $\text{SO}_2$ )部分與該磺醯胺基之氮之間間隔 1 個、2 個、3 個或更多個原子(如碳原子，如  $\text{RS}(=\text{O})(\text{X})\text{NR}'_2$  中之 X 為 $(-\text{CH}_2-)$ <sub>1-3</sub>)之磺醯胺。

於本發明之某些方面，較佳為包括含有磺醯胺基之材料之光阻組成物，其中，磺醯基( $\text{SO}_2$ )部分與該磺醯胺部分之最相鄰氮之間間隔 1 個、2 個、3 個或更多個非氮原子。

用於本發明之光阻之較佳的具有雜取代之碳環系芳基單元之材料(可為實質上不可混合之材料)亦可包括羧基



(-COOH)，如可存在於烷基上(如 $(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ，其中  $n$  適當地為 1 至 20)或經聚合之酸式丙烯酸酯基(polymerized acid acrylate group)(如可藉由丙烯酸或甲基丙烯酸之聚合而提供或可藉由 $(\text{CH}_3)_n(\text{CH}_m=\text{CH}_2)\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_p\text{COOH}$  提供，其中  $n$  為 0 或 1， $m$  為 2 或 3， $p$  為 1 至 12 之整數)。

用於本發明之光阻之適當的具有雜取代之碳環系芳基單元之材料(可為實質上不可混合之材料)亦可呈微粒形式。該微粒可包括聚合成離散(discrete)微粒形式之聚合物(即分開且分散的聚合物微粒)。該聚合物微粒典型地具有一個或多個與線型或梯形聚合物(如線型或梯形矽聚合物)不同之特徵。例如，該聚合物微粒可具有界定之尺寸以及低分子量分佈。更特別地，於一較佳方面，可將複數個聚合物微粒用於本發明之光阻中，該微粒之平均粒徑(尺寸)為約 5 埃至 3000 埃，更佳為約 5 埃至 2000 埃，再更佳為約 5 埃至約 1000 埃，再更佳為約 10 埃至約 500 埃，又更佳為 10 埃至 50 埃或 200 埃。對於多種應用來說，特佳的微粒具有小於約 200 或 100 埃之平均粒徑。

用於本發明之光阻之另外適當的具有雜取代之碳環系芳基單元之材料(可為實質上不可混合之材料)可具有 Si 成分，包括半矽氧烷(silsesquioxane)材料、具有  $\text{SiO}_2$  基之材料等。較佳的含矽之實質上不可混合之材料亦包括多面體矽氧烷寡聚物(polyhedral oligomeric silsesquioxanes)。

本發明之光微影系統之較佳成像波長包括次 300 奈米

(nm)波長，如 248 nm，及次 200nm 波長，如 193 nm。除了一種或多種具有雜取代之碳環系芳基單元之材料(可為實質上不可混合之材料)，本發明之特佳的光阻可含有光活性成份(如一種或多種光酸產生劑化合物)及一種或多種選自下列之樹脂(該樹脂不同於該一種或多種實質上不可混合之材料)：

1) 含有酸不安定基之酚系樹脂，其可提供特別適合於 248 nm 成像之化學放大型光阻。特佳的此類樹脂包括：

i) 含有乙烯基酚與丙烯酸烷酯之聚合單元之聚合物，其中，經聚合之丙烯酸烷酯單元可在光酸存在下進行去封阻反應。可進行光酸誘導之去封阻反應之丙烯酸烷酯之實例包括丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸甲基金剛烷酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷酯及其他可進行光酸誘導之反應之丙烯酸非環狀烷酯及丙烯酸脂環族酯，如第 6,042,997 號及第 5,492,793 號美國專利案所述之聚合物(該兩案係以引用形式併入本文)；ii) 含有乙烯基酚、不含羥基或羧基環取代基之視需要經取代之乙烯基苯(vinyl phenyl)(如苯乙烯)以及丙烯酸烷酯(如 i)所述之聚合物之彼等去封阻基)作為聚合單元之聚合物，如第 6,042,997 號美國專利案所述之聚合物(該兩案係以引用形式併入本文)；以及 iii) 含有包括能與光酸反應之縮醛或縮酮部分之重複單元以及視需要之芳香系重複單元(如苯基或酚係基團)之聚合物，此等聚合物已說明於第 5,929,176 號及第 6,090,526 號美國專利案(該兩案係以引用形式併入本

文)；以及 i)及/或 ii)及/或 iii)之摻合物；

2) 不含酸-不安定基之酚系樹脂，如聚(乙烷基酚)及酚醛清漆樹脂，其可與重氮萘醌光活性化合物一起用於 I 線(I-line)及 G 線(G-line)光阻，如第 4983492 號；第 5130410 號；第 5216111 號；及第 5529880 號美國專利案所記載者；

3) 實質上或完全不含苯基或其他芳香基之樹脂，該樹脂可提供特別適合於次 200 nm 波長(如 193 nm)成像之化學放大正型光阻。特佳的此類樹脂包括：i) 含有非芳香系環狀烯烴之聚合單元(環內雙鍵諸如視需要經取代之降冰片烯)之聚合物，如第 5,843,624 號及第 6,048,664 號美國專利案所揭示之聚合物(該兩案係以引用形式併入本文)；ii) 含有丙烯酸烷酯單元(如丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸甲基金剛烷酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷酯)及其他丙烯酸非環狀烷酯及丙烯酸脂環族酯之聚合物；該等聚合物係揭示於第 6,057,083 號美國專利案；第 EP01008913A1 號及第 EP00930542A1 號之歐洲公開申請案；以及第 09/143,462 號美國未審定專利申請案(該等案件係全部以引用形式併入本文)；以及 iii) 含有經聚合之酸酐單元，特別是經聚合之馬來酸酐及/或伊康酸酐單元之聚合物，如揭示於第 EP01008913A1 號歐洲公開申請案及第 6,048,662 號美國專利案之聚合物(該兩案均以引用形式併入本文)；以及 i)及/或 ii)及/或 iii)之摻合物；

4) 含有具雜原子，特別是氧及/或硫(但非為酸酐，

亦即該單元不含酮類環原子)之重複單元，且較佳實質不含或完全不含任何芳香系單元之樹脂。較佳地，該雜脂環族單元與該樹脂骨架稠合，進一步較佳地，該樹脂含有稠合之脂族碳環單元(如藉由降冰片烯基之聚合所提供者)及/或酸酐單元(如藉由馬來酸酐或伊康酸酐之聚合而提供者)。該等樹脂係揭示於 PCT/US01/14914 及第 09/567,634 號美國申請案。

5) 含有 Si 取代基(包括聚(倍半矽氧烷)等)之樹脂，且該樹脂可與底部塗覆層一起使用。該等樹脂係揭示於如第 6803171 號美國專利案。

6) 含有氟取代之樹脂(氟聚合物)，如可藉由四氟乙烯、氟化芳香族類(如氟-苯乙烯化合物)、包含六氟醇部分之化合物等之聚合所提供者。該等樹脂之實例係揭示於 PCT/US99/21912。

本發明之較佳的光阻包括化學放大正型及負型光阻兩者。典型較佳的化學放大正型光阻包括一種或多種包含光酸不安定基(如光酸不安定酯或縮醛基)之樹脂。

本發明進一步提供用於形成光阻浮雕影像之方法及使用本發明之光阻製造電子裝置之方法。本發明亦提供包括塗覆有本發明之光阻組成物之基材之新穎製品。

本發明之其他方面係揭示如下。

如上所述，本發明之特佳的光阻可在鹼性水溶液顯影之後顯現減少的缺陷。該等缺陷可包括顯影時在沒有光阻之區域之有機殘質之減少以及影像阻劑線之間或其他特徵

之間之微細橋接之減少。

如上所述，與該阻劑樹脂成份為實質上不可混合之適當的本發明光阻之材料可藉由簡單的測試輕易地識別。特別地，如本發明所述，與按照相同方式處理但不含實質上不可混合的候選材料之相同光阻系統相比，較佳的實質上不可混合之材料在鹼性水溶液中顯影時能使缺陷的發生或缺陷之數量減少。缺陷之評價(或缺陷之不存在)可經由掃描電子顯微照相而實現。於浸沒流體中之光阻材料之檢測可使用第 2006/0246373 號美國專利申請案之實施例 2 所述之方法進行，且包括該浸沒流體在曝露於該光阻之前及之後進行質譜分析。於該分析中，該浸沒流體在曝光過程中與該待測光阻組成物層直接接觸約 60 秒。較佳地，與不使用該實質上不可混合之材料之相同的光阻相比，添加一種或多種實質上不可混合之材料使得停留於該浸沒流體中之光阻材料(即藉由質譜檢測到的酸或有機物)減少至少 10%，更佳地，與不含有該實質上不可混合的材料之相同光阻相比，添加該一種或多種實質上不可混合之材料使得於該浸沒流體中之光阻材料(即酸及/或有機物)減少至少 20%、50%、或 100%、200%、500%、或 1000%。

藉由第 2006/0246373 號美國專利申請案之實施例 2 所述之分析方法，本發明之較佳光阻於 60 秒之曝光期間係使少於  $1.6 \times 10^{-10}$  莫耳/平方公分/秒( $\text{mole}/\text{cm}^2/\text{sec}$ )之光酸產生劑材料浸漏至去離子水或其他外覆之浸沒流體中。

本發明之較佳的光阻可具有較佳的水接觸角。如本發

明所述，水接觸角(如靜態接觸角、後退接觸角、前進接觸角、顯影劑靜態接觸角)可以 Burnett et al., *J. Vac. Sci. Techn. B*, 23(6), pages 2721-2727 (2005.11/12)所揭示之方法測定。較佳的光阻(以旋轉塗覆層，且溶劑藉由軟烤去除而測定者)具有至少  $65^\circ$ ，更佳為至少  $70^\circ$  之後退接觸角。此外，較佳的實質上不可混合之材料(以旋轉塗覆層，且溶劑藉由軟烤去除而測定者)具有至少  $65^\circ$ ，更佳為至少  $70^\circ$  之後退接觸角。

用於本發明之光阻之特佳的具有雜取代之碳環系芳基單元(可為實質上不可混合之材料)之材料包括高級(higher order)之聚合物，如共聚物、三元共聚物、四元共聚物及五元共聚物。特佳者為該等除了包括具有雜環取代之碳環系芳基之外還包括氟取代之聚合物。較佳的氟取代包括全氟基(如  $F_3C-$ 、 $F_3CCF_2-$ )及氟化醇類( $(F_3C)_2C(OH)-$ )。

用於併入樹脂中之較佳的經取代之碳環系芳基單元為萘基，以及其他經取代之碳環系芳基部分，如雜取代之苯基、蒽基(anthracenyl)、二氫萘基(acenaphthyl)、菲基等。通常而言，較佳者為具有多個稠合環(如 2 個或 3 個稠合環，至少其中之一者為碳環系芳基)之雜取代之碳環系芳基，如雜取代之萘基、蒽基、二氫萘基(acenaphthyl)、菲基等。

碳環系基可具有多個雜取代基，通常較佳的為含氧及含硫取代基。例如，本發明樹脂之較佳的雜取代之碳環系芳基包括具有一個或多個下列基團之芳基：羥基( $-OH$ )、硫

基(-SH)、醇(如羥基 C<sub>1-6</sub> 烷基)、硫烷基(如 HSC<sub>1-6</sub> 烷基)、烷醯基(如 C<sub>1-6</sub> 烷醯基，如甲醯基或醯基)、烷基硫化物(alkylsulfide)(如 C<sub>1-6</sub> 烷基硫化物)、羧酸酯(包括 C<sub>1-12</sub> 酯)、烷基醚(包括 C<sub>1-8</sub> 醚)等。較佳地，該含雜原子之取代基中之至少一個雜原子具有氫取代基(如較佳為位於烷氧基上之羥基)。亦較佳的為該雜基具有直接鍵聯至碳環之雜原子(如羥基或硫環取代基)，或者雜原子為活性碳原子之取代基，如-CH<sub>2</sub>OH 或-CH<sub>2</sub>SH 之環取代基、或其他初級羥基或硫烷基。

用於本發明之光阻之較佳的具有雜取代之碳環系芳基單元之材料(可為實質上不可混合之材料)除了包括經取代之碳環系芳基單元之外亦可包括重復單元，特別是例如藉由如丙烯酸酯之聚合或視需要經取代之環狀烯烴(特別是碳脂環或雜脂環基)之聚合所提供之非芳香系單元，如視需要經取代之降冰片烯之聚合物。較佳地，該樹脂重復單元的至少一者含有光酸不安定部分，如光酸不安定酯或縮醛部分。對於於 193 nm 成像之光阻之應用來說，特佳的實質上不可混合之樹脂為實質上不含有任何除了羥基萘基或其他經雜取代之碳環系芳基之外之芳香族部分。

另外較佳的聚合物單元可藉由酸酐(如馬來酸酐或伊康酸酐)；或內酯(如藉由適當的丙烯酸酯之聚合所提供者，如丙烯醯氧基-降莖烷-丁內酯等))之聚合所提供。

用於本發明之光阻之具有雜取代之碳環系芳基單元之材料(可為實質上不可混合之材料)可適當地含有相對寬

範圍含量之羥基萘基單元或其他雜取代之碳環系芳基。使用含有相當低量之該羥基萘基單元之樹脂可實現優異光微影效果。例如，用於本發明之光阻之樹脂(可為實質上不可混合之材料)可適當地含有少於約 50 或 40 莫耳%之雜取代之碳環系芳基單元(以樹脂之總單元為基準計)，或甚至少於約 30、20、15 或 10 莫耳%之雜取代之碳環系芳基單元(以樹脂之總單元為基準計)。甚至，實質上不可混合之樹脂可適當地含有約 0.5、1、2、3、4、5、6、7 或 8 莫耳%之羥基萘基單元(以樹脂之總單元為基準計)。典型地，樹脂含有至少約 1、2、3、4 或 5 莫耳%之雜取代之碳環系芳基單元，如羥基萘基單元(以樹脂之總單元為基準計)。通常較佳的樹脂為含有至少或高達約 5、10、20、30、40 或 45 之雜取代之碳環系芳基單元，如羥基萘基單元(以總樹脂單元為基準計)。

用於本發明之光阻之較佳之具有雜取代之碳環系芳基單元之材料(可為實質上不可混合之材料)係於 193 nm 成像，且適當地為實質上不含有任何苯基或除了雜取代之碳環系芳基單元之外之其他芳香基。例如，較佳的聚合物含有少於約 5 莫耳%之除了雜取代之碳環系芳基單元之外之芳香基，更佳地少於約 1 或 2 莫耳%雜取代之碳環系芳基單元之芳香基。

如上所述，本發明之光阻之雜取代之碳環系芳基材料、樹脂單元及其他成份之各種部分可視需要經取代。“取代”用之取代基可將一種或多種適當的基團取代於一個或



多個可用之位置(典型地為第 1、2 或 3 位置), 該一種或多種適當的基團包括鹵素(特別是 F、Cl 或 Br); 氰基; C<sub>1-8</sub> 烷基; C<sub>1-8</sub> 烷氧基; C<sub>1-8</sub> 烷硫基; C<sub>1-8</sub> 烷基磺醯基; C<sub>2-8</sub> 烯基; C<sub>2-8</sub> 炔基; 羥基; 硝基; 烷醯基, 如 C<sub>1-6</sub> 烷醯基(如醯基等); 等。

用於併入樹脂中之較佳經取代之碳環系芳基單元為經一個或多個下列基團取代之萘基: 羥基(-OH)、硫基(-SH)、醇(如羥基 C<sub>1-6</sub> 烷基)、硫烷基(如 HSC<sub>1-6</sub> 烷基)、烷醯基(如 C<sub>1-6</sub> 烷醯基, 如甲醯基或醯基)、烷基硫化物(如 C<sub>1-6</sub> 烷基硫化物)、羧酸酯(包括 C<sub>1-12</sub> 酯)、烷基醚(包括 C<sub>1-8</sub> 醚)等。較佳地, 該含雜原子之取代基中之至少一個雜原子具有氫取代基(如較佳為位於烷氧基上之羥基)。亦較佳的為該雜基具有直接鍵聯至碳環之雜原子(如羥基或硫環取代基), 或者雜原子為活性碳原子之取代基, 如 -CH<sub>2</sub>OH 或 -CH<sub>2</sub>SH 之環取代基、或其他初級羥基或硫烷基。

包括經雜取代之碳環系芳基單元之樹脂(可為實質上不可混合之材料)可藉由多種方法製備。一種適當的方法為加成反應, 其可包括自由基聚合反應, 如於惰性氣氛(如 N<sub>2</sub> 或氬氣)及伸高之溫度(如於約 70°C 或更高溫度, 雖然反應溫度可視所使用的特定試劑之反應性及反應溶劑(若使用溶劑)之沸點而變化)下在自由基引發劑存在下藉由選定的單體之反應而獲得上述多種單元。適當的反應溶劑包括如四氫呋喃, 或更適當為鹵化溶劑(如氟化溶劑或氯化溶劑等)。用於任何特定的系統之適當的反應溫度可基於本發明

之揭示，由熟習此技藝之人士根據經驗輕易地決定。有多種自由基引發劑可使用。例如，可使用偶氮化合物，如偶氮-雙-2,4-二甲基戊腈。亦可使用過氧化物、過酸酯(perester)、過酸及過硫酸鹽。請見用於例示較佳反應條件及製程之下述實例。

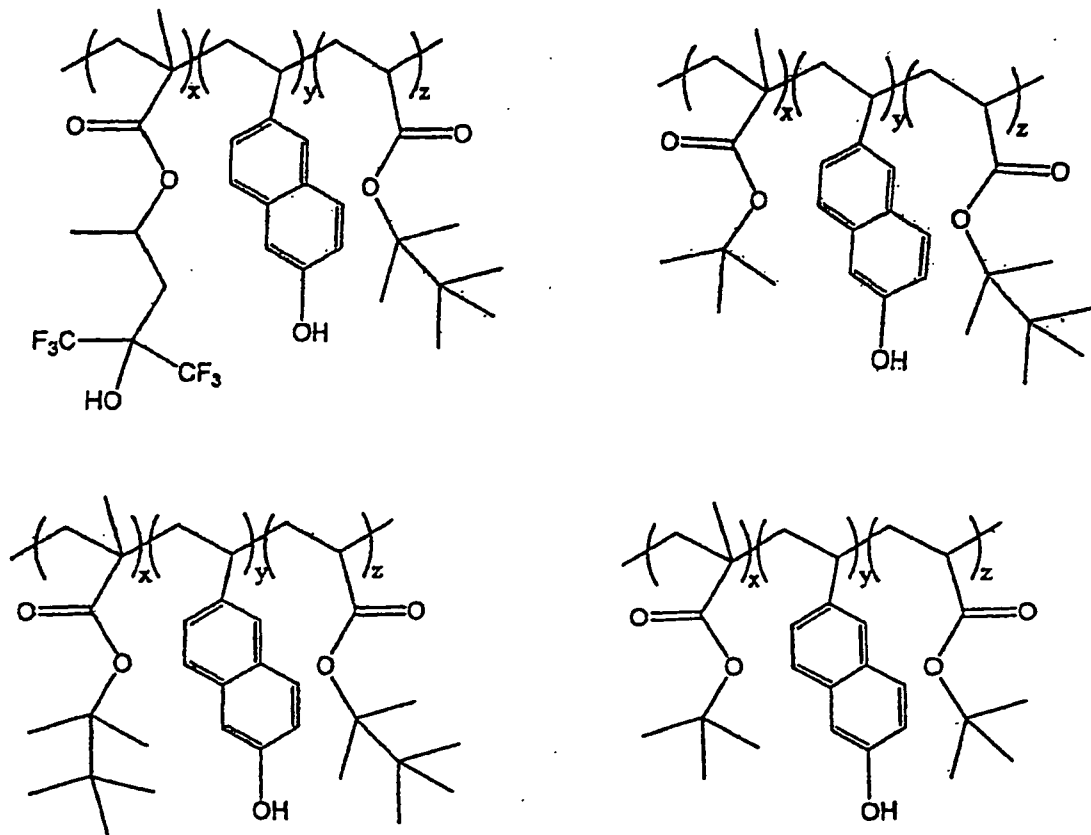
可於本發明之樹脂中聚合之較佳的雜取代之碳環系芳基試劑之合成係揭示於第 7244542 號美國專利案之實施例 1。通常而言，具有該等乙烯取代基之雜取代之碳環系芳基單元為形成本發明之樹脂之較佳試劑。可獲得於實質上不可混合之樹脂中之雜取代之碳環系芳基部分之另外較佳的試劑包括丙烯酸酯化合物，如 1-(5-羥基萘基)甲基丙烯酸酯、1-(5-羥基萘基)丙烯酸酯、1-(5-羥基乙基萘基)甲基丙烯酸酯及 1-(5-羥基乙基萘基)丙烯酸酯。

可反應以獲得本發明之實質上不可混合之樹脂之其他單體可基於本發明之揭示，而由熟習此技藝之人士識別。例如，為獲得光酸不安定單元，適當的單體包括含有於該酯基之羧基氧上之適當的取代基(如三級脂環基(tertiary alicyclic)、第三丁基等)之甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。用於合成於本發明之光阻中之聚合物之具有三級脂環基之適當的丙烯酸酯單體亦揭示於第 6,306,554 號美國專利案(Barclay 等)。

較佳地，用於本發明之光阻之包括雜取代之碳環系芳基單元之樹脂(可為實質上不可混合之材料)具有約 800 或 1,000 至約 100,000，更佳為約 2,000 至約 30,000，再更

佳為約 2,000 至約 15,000 或 20,000 之重量平均分子量，及分子量分佈 ( $M_w/M_n$ ) 為約 3 或更小，更佳地，分子量分佈為約 2 或更小。本發明之樹脂之分子量 ( $M_w$  或  $M_n$ ) 藉由凝膠滲透色譜法適當地測定。

用於本發明之光阻之特佳具有雜取代之碳環系芳基單元之樹脂(可為實質上不可混合之材料)包括下述：



如上所述，用於本發明之光阻之適當的具有雜取代之碳環系芳基單元之材料(可為實質上不可混合之材料)包括含 Si 材料。特佳的實質上不可混合之材料包括奈米結構之組成物，其可為商業上獲得自 Hybrid Plastics(Fountain Valley, Clifornia)、Sigma/Aldrich 及其他公司者。該等材料可包括具有以有機基團包覆之 Si-O 核之分子氧化矽；矽烷醇；以及包括半矽氧烷籠狀結構化合物之聚合物

及樹脂，該聚合物及樹脂可為矽酮、苯乙烯類(styrenic)、丙烯酸類、脂環類(如降冰片烯)及其他結構。

適用於作具有雜取代之碳環系芳基單元之微粒(包括有機微粒)(可為實質上不可混合之材料)包括具有雜取代之碳環系芳基單元之含 Si 及氟化材料。該等微粒可自商業上獲得或者可藉由例如將一種或多種單體與交聯劑及起始劑化合物(若有需要起始劑化合物的話)反應而輕易地合成。該反應後單體可視需要具有如氟、Si 基、光酸不安定基(如光酸不安定酯或縮醛)、其他鹼可溶性基(如醇類等)等之取代基。第 2006/0246373 號美國專利公開案之實施例 1 係以多種不同單體製造該等微粒之合成實例，其中該等單體中之一者係為所得聚合物微粒提供光酸不安定基。

具有雜取代之碳環系芳基單元之材料(可為實質上不可混合之材料)於光阻組成物之含量可為相對較少且仍然提供有效的結果。例如，該一種或多種具有雜取代之碳環系芳基單元(可為實質上不可混合之材料)之材料之適當含量可為約 0.1 至 20 重量%(以流體光阻組成物之總重量為基準計)。以下實例亦提供適當的含量。

於本發明之某些方面，不包括含有下述氟化界面活性劑材料之光阻，且其中該界面活性劑材料含有 30 至 60 質量%之氟原子，或甚至 20 質量%之氟原子，或多達 70 質量%之氟原子。

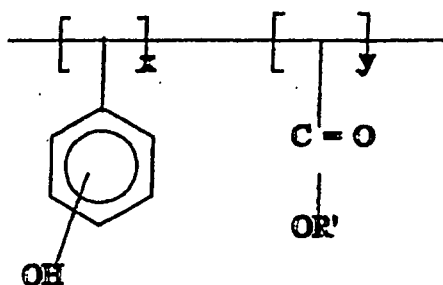
如上所述，用於本發明之較佳的光阻包括正型或負型化學放大型光阻，即進行光酸促進之交聯反應以使該阻劑

之塗覆層之曝露區域比未曝露區域更不易溶於顯影劑中之負型阻劑組成物；以及進行光酸促進之一種或多種組成物成份之光酸不安定基之去保護作用以使該阻之塗覆層之曝露區域比未曝露區域更易溶於水性顯影劑中之正型阻劑組成物。含有與該酯之羧基氧共價鍵聯之三級非環狀烷基碳(如第三丁基)或三級脂環族碳(如甲基金剛烷基)之酯基通常為用於本發明之樹脂之較佳光酸不安定基。縮醛光酸不安定基亦較佳。

● 本發明之較佳的光阻典型地包括樹脂成份及光活性成份。較佳地，該樹脂具有使該阻劑組成物在鹼性水溶液中可顯影之官能基。例如，較佳者為包括極性官能基(如羥基或羧酸酯)之樹脂黏合劑。較佳地，用於阻劑組成物中之樹脂成分的量足以使該阻劑在鹼性水溶液中顯影。

● 對於在大於 200 nm 之波長(如 248 nm)成像來說，典型較佳的為酚系樹脂。較佳的酚系樹脂為可於催化劑存在下藉由相應單體之嵌段聚合、乳化聚合或溶液聚合形成之聚(乙烯基酚)。用於生產聚乙烯基酚樹脂之乙烯基酚可藉由例如水解商業上可獲得之香豆素或經取代之香豆素，再藉由所得羥基桂皮酸之脫羧而製備。有用的乙烯基酚亦可藉由相應羥基烷基酚之脫水作用或藉由自經取代或未經取代之羥基苯甲醛與丙二酸反應所獲得之羥基桂皮酸之脫羧作用而製備。由該等乙烯基酚所製備之較佳聚乙烯基酚樹脂具有約 2,000 至約 60,000 道爾頓(daltons)之分子量範圍。

對於在大於 200 nm 之波長(如 248 nm)成像來說，亦較佳者為包括光活性成份與樹脂成份之混合物之化學放大型光阻，其中該樹脂成份包括含有酚系及非酚系兩種單元之共聚物。例如，該等共聚物之一較佳基團實質上、基本上或完全地僅於該共聚物之非酚系單元上具有酸不安定基，特別是丙烯酸烷酯光酸不安定基(即酚系-丙烯酸烷酯共聚物)。一種特佳的共聚物黏合劑具有下式之重復單元 x 及 y：



其中，在該共聚物中，該羥基可位於鄰位、間位或對位之位置，且 R' 係具有 1 個至約 18 個碳原子，更典型地為 1 個至約 6 個至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烷基。通常較佳的 R' 基為第三丁基。R' 基可視需要地經一個或多個鹵素(特別地為 F、Cl 或 Br)、C<sub>1-8</sub> 烷氧基、C<sub>2-8</sub> 烯基等取代。該單元 x 及 y 可於該共聚物中有規律地交替，或可無規則地散置於該聚合物中。該等共聚物可輕易地形成。例如，對於上式之樹脂來說，可將乙烯基酚與經取代或未經取代之丙烯酸烷酯(如丙烯酸第三丁酯等)於本技術領域習知之自由基條件下縮合。丙烯酸酯單元之經取代之酯部分(即該 R' -O-C(=O)-部分)係作諉為該樹脂之酸不安

定基，且當含有該樹脂之光阻之塗覆層曝光時該經取代之酯部分發生光酸誘導之分裂。較佳地，該共聚物具有自約 8,000 至約 50,000 之  $M_w$ ，更佳為約 15,000 至約 30,000 之  $M_w$ ，以及分子量分佈為約 3 或更小，更佳地，分子量分佈為約 2 或更小。非酚系樹脂(如丙烯酸烷酯(如丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯)與乙烯基脂環族(如乙烯基降冰片烷基或乙烯基環己醇化合物)之共聚物)亦可用作於本發明之組成物之樹脂黏合劑。該等共聚物亦可藉由該自由基聚合或其他習知製程製備，且其適宜具有自約 8,000 至約 50,000 之  $M_w$ ，分子量分佈為約 3 或更小。

用於本發明之正型化學放大型光阻之具有酸不安定去封阻基之其他較佳的樹脂係揭示於 Shipley Company 之第 0829766A2 號歐洲專利申請案(具有縮醛及縮酮之樹脂(resins with acetal and ketal resins))及 Shipley Company 之第 EP0783136A2 號歐洲專利申請案(包括以下單元之三元共聚物及其他共聚物：1) 苯乙烯；2) 羥基苯乙烯；以及 3) 酸不安定基，特別是丙烯酸烷酯之酸不安定基，如丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯)。通常而言，適當的樹脂為具有多種酸不安定基之樹脂，如酸敏感性酯、碳酸酯、醚、醯亞胺等。雖然亦可使用具有與該聚合物骨架(主鏈)連為一體之酸不安定基之樹脂，但該等酸不安定基更典型地側接於聚合物骨架。

如上所述，對於在次 200 nm 之波長(如 193 nm)成像來說，較佳使用含一種或多種實質上、基本上或完全地不

含有苯基或其他芳香基之聚合物之光阻。例如，對於在次 200 nm 成像來說，較佳的光阻聚合物含有小於約 5 莫耳% 芳香基，更佳地小於約 1 或 2 莫耳% 芳香基，更佳地小於約 0.1、0.02、0.04 及 0.08 莫耳% 芳香基，進一步更佳地小於約 0.01 莫耳% 芳香基。特佳的聚合物完全不含有芳香基。芳香基可高度吸收次 200 nm 輻射，因此不適合用於使用該短波長輻射成像之光阻之聚合物。

實質上或完全地不含有芳香基且可與本發明之 PAG 調製以提供用於次 200 nm 成像之光阻之適當的聚合物係揭示於第 EP930542A1 號歐洲申請案及第 6,692,888 號及第 6,680,159 號美國專利案(皆屬於 Shipley Company)。

實質上或完全地不含有芳香基之適當的聚合物適當地含有丙烯酸酯單元，如光酸不安定丙烯酸酯單元，其可藉由丙烯酸甲基金剛烷酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷酯、丙烯酸乙基葑基酯、(ethylfenchylacrylate)、甲基丙烯酸乙基葑基酯(ethylfenchylmethacrylate)等之聚合而獲得；稠合之非芳香族脂環基，如可藉由降冰片烯化合物或其他具有環內碳-碳雙鍵之脂環族化合物之聚合而獲得之基團；酸酐，如可藉由馬來酸酐及/或伊康酸酐之聚合而獲得之酸酐；等。

本發明之較佳的負型組成物包括一種或多種曝露於酸時發生固化、交聯或硬化之材料(如交聯劑成份，如胺系材料(如三聚氰胺樹脂))以及本發明之光活性成份。特佳的負型組成物包括樹脂黏合劑(如酚系樹脂)、交聯劑成份及



本發明之光活性成份。該等組成物及其用途係揭示於第 0164248 號及第 0232972 號歐洲專利申請案以及第 5,128,232 號美國專利案(Thackeray 等)。用作該樹脂黏合劑成份之較佳酚系樹脂包括如上所述酚醛清漆及聚(乙烯基酚)。較佳的交聯劑包括胺系材料，包括三聚氰胺、甘脲、苯胍胺(benzoquanamine)系材料及脲系材料。通常最佳者為三聚氰胺-甲醛樹脂。該等交聯劑可商業上獲得，如由 Cytec 出售之商標名為 Cymel 300、301 及 303 之三聚氰胺樹脂。由 Cytec 出售，商標名為 Cymel 1170、1171、1172 之甘脲樹脂，以商標名為 Beetle 60、65 及 80 出售之脲系樹脂，以商標名為 Cymel 1123 及 1125 出售之苯胍胺。

對於在次 200 nm 之波長(如 193 nm)成像來說，較佳的負型光阻係揭示於 Shipley Company 之 W0 03077029。

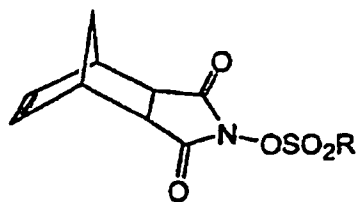
本發明之光阻亦可含有其他材料。例如，其他視需要之添加劑包括光化染料及對比染料、抗皺劑、增塑劑、加速劑、敏化劑(例如本發明之 PAG 在較長波長，如 I 線，即 365 nm，或 G 線波長下使用時可使用之敏化劑)等。此等視需要之添加劑典型係以較小濃度存在於光阻組成物中，但填料及染料則可以相對較大之濃度存在，例如佔阻劑乾燥成分之總重量的 5 至 30 重量%。

本發明之阻劑之視需要之添加劑較佳係外加的鹼(added base)(如己內醯胺)，其可提高經顯影之阻劑浮雕影像的解析度。該外加的鹼適合以相對少量使用，如相對於 PAG 約 1 至 10 重量%，更典型為 1 至約 5 重量%。其他適

合的鹼性添加劑包括例如磺酸銨鹽，如對甲苯磺酸哌啶鎰鹽(piperidinium p-toluenesulfonate)及對甲苯磺酸二環己基銨鹽(dicyclohexylammonium p-toluenesulfonate)；烷基胺，如三丙胺及十二烷胺；芳基胺，如二苯基胺、三苯基胺、胺基酚、2-(4-胺基苯基)-2-(4-羥基苯基)丙烷等。

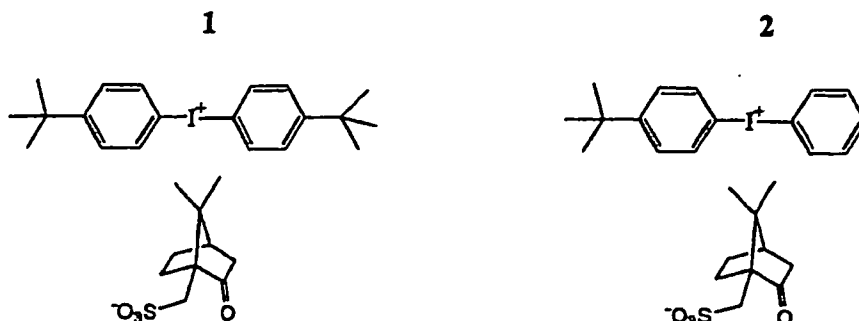
本發明阻劑之樹脂成份之用量通常足以使經曝露的光阻塗覆層可在例如鹼性水溶液中顯影。更特別地，樹脂黏合劑宜佔 50 至約 90 重量%(以該光阻之總固體為基準計)。該光活性成份之量應足以於該光阻之塗覆層產生潛像。更具體地，該光活性成份之適當量為約 1 至 40 重量%(以該光阻之總固體為基準計)。典型地，較小量的該光活性成份適合用於化學放大型光阻。

本發明之阻劑組成物亦包括光酸產生劑(即“PAG”)，該光酸產生劑的適當用量為在曝露於活性輻射時足以於該阻劑之塗覆層中產生潛像。用於在 193 nm 及 248 nm 成像，之較佳的 PAG 包括亞胺基磺酸酯，如下式之化合物：



其中 R 為樟腦基、金剛烷基、烷基(如 C<sub>1-12</sub> 烷基)及全氟烷基(如全氟(C<sub>1-12</sub> 烷基)、特別是全氟辛烷磺酸酯、全氟壬烷磺酸酯等)。特佳的 PAG 為 N-[(全氟辛烷磺基)氧基]-5-降冰片烯-2,3-二甲醯亞胺。

磺酸根(sulfonate)化合物亦為適當的 PAG，特別是磺酸鹽類。於 193 nm 及 248 nm 成像的兩種適當的試劑為下列 PAG 1 及 2：



該等磺酸鹽化合物可以第 96118111.2 號歐洲專利申請案(公開號為 0783136)(其揭示了上述 PAG 1 之合成)所揭示之方法製備。

亦較佳者為上述兩種碘鎗化合物(iodonium compound)與前述兩種樟腦磺酸根基團以外之陰離子錯合者。特別地，較佳的陰離子包括化學式為  $\text{RSO}_3^-$  之陰離子，其中，R 為金剛烷、烷基(如  $\text{C}_{1-12}$  烷基)及全氟烷基(如全氟( $\text{C}_{1-12}$  烷基))；特別是全氟辛烷磺酸根、全氟丁烷磺酸根等)。

其他習知 PAG 亦可用於本發明之光阻中。特別地，對於在 193 nm 成像來說，通常較佳者為不含芳香基之 PAG(如上述亞胺基磺酸酯)以獲得增進之透明度。

本發明之光阻亦含有其他視需要之材料。例如，其他視需要之添加劑包括抗皺劑、增塑劑、加速劑等。此等視需要之添加劑典型係以較小濃度存在於光阻組成物中，但填料及染料則可以相對較大濃度存在，例如佔阻劑乾燥成分之總重量的約 5 至 30 重量%。

用於本發明之光阻通常以習知製程製備。例如，本發明之阻劑可藉由將該光阻之成份溶於適當的溶劑中而製備成塗覆組成物，該適當溶劑之實例為二醇醚，如 2-甲氧基乙基醚(乙二醇二甲醚)、乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚；丙二醇單甲基醚乙酸酯；乳酸酯，如乳酸乙酯或乳酸甲酯(較佳為乳酸乙酯)；丙酸酯，特別為丙酸甲酯、丙酸乙酯及乙氧基丙酸乙酯(ethyl ethoxypropionate)；賽路蘇酯(Cellosolve ester)，如甲基賽路蘇乙酸酯；芳香烴，如甲苯或二甲苯；或酮，如甲基乙基酮、環己酮及 2-庚酮。典型地，該光阻之固體量為 5 至 35 重量%(以該光阻組成物之總重量為基準計)。該等溶劑之摻合物亦適合。

液態光阻組成物可藉由如旋轉覆、浸漬塗覆、滾筒塗覆或其他傳統塗覆技術而施加至基材。當使用旋轉塗覆時，該塗覆溶液之固體量可基於具體使用的旋轉塗覆儀器、該溶液之黏度、旋塗機之速度及旋轉塗覆的時間進行調節以獲得所欲之膜厚度。

用於本發明之光阻組成物可適合應用至傳統上用於塗覆光阻之製程之基材。例如，該組成物可塗覆至矽晶圓或塗覆有二氧化矽之矽晶圓(用於製造微處理器及其他集成電路元件)。鋁-氧化鋁、砷化鎵、陶瓷、石英、銅、玻璃基材等亦適合使用。光阻亦可適合應用至抗反射層，特別是有機抗反射層。

在將該光阻塗覆至表面之後，可藉由加熱去除該溶劑而乾燥直至該光阻塗層沒有黏性(較佳)。

再將該光阻層(連同上覆之阻障組成物層,若其存在)曝露於浸沒式光微影系統,即曝露工具(特別是投影透鏡)與光阻塗覆之基材之間之空間充滿浸沒流體,如水或與一種或多種可使流體之折射率提高的添加劑(如硫酸銫)混合之水。較佳地,該浸沒流體(如水)可經處理而避免氣泡,如水可脫氣以避免奈米氣泡。

本發明所引用之術語“浸沒式曝露”或其他類似術語係指曝露係利用曝露工具與經塗覆之光阻組成物層之間之流體層(如水或含添加劑之水)進行。

之後,將該光阻組成物層曝露至活性輻射進行適當的圖案化,視曝露工具與該光阻組成物之成份不同,該曝露能之範圍典型地為約 1 至 100 兆焦耳/平方公分( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )。本發明所引用之術語“將光阻組成物曝露至活化該光阻之輻射”係指該輻射可例如藉由引發該光阻成份之反應(如自該光酸產生劑化合物產生光酸)而於該光阻中形成潛像。

如上所述,光阻組成物較佳藉由短曝露波長,特別是次 400 nm、次 300 nm 及次 200 nm 曝露波長,特佳的為 I 線(365 nm)、248 nm 及 193 nm 曝露波長以及 EUV 及 157 nm 而進行光活化。

曝露之後,較佳將該組成物之膜層於約  $70^\circ\text{C}$  至約  $160^\circ\text{C}$  之溫度下烘烤。之後,該膜較佳藉由水性顯影劑處理而顯影,該水性顯影劑之實例為四級銨氫氧化物溶液,如氫氧化四烷基銨溶液,較佳為 0.26 N 氫氧化四甲基銨;多種胺溶液,如乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺或

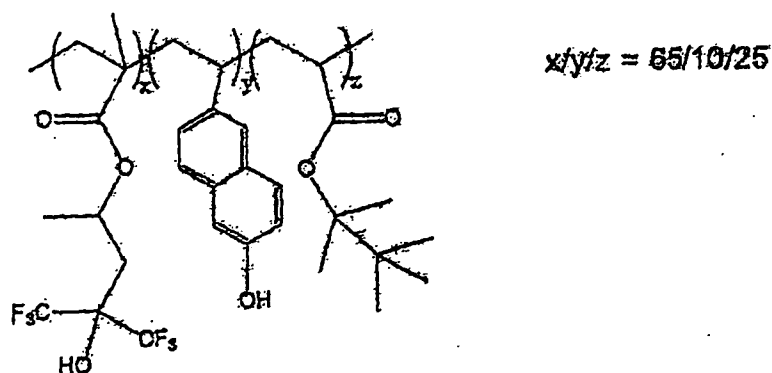
甲基二乙胺；醇胺類，如二乙醇胺或三乙醇胺；環狀胺，如吡咯、吡啶等。通常而言，顯影係以本技術領域習知之製程進行。

將覆蓋於該基材上之光阻顯影之後，可對該經顯影之基材中無阻劑覆蓋之區域進行選擇性處理，如以本技術領域習知之製程藉由化學蝕刻或鍍覆無阻劑覆蓋之區域。對於微電子基材之製造(如二氧化矽晶圓之製造)，適當的蝕刻劑包括氣體蝕刻劑，如鹵素電漿蝕刻劑，如氟系或氯系蝕刻劑(如以電漿流形式施用之  $\text{Cl}_2$  或  $\text{CF}_4/\text{CHF}_3$  蝕刻劑)。進行該處理之後，可使用習知剝離製程(stripping procedure)將阻劑自該經處理之基材去除。

以下非限制性實例係用於說明本發明。本發明所述之所有文獻皆整體併入此處作為參考。

#### 實施例 1：羥基萘基樹脂之製備

具有以下結構之羥基萘基三元共聚物樹脂係以下述方法製備：



1. 反應器：將 20 g 丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)添加至具有磁力攪拌棒之 100 mL 燒瓶中，將該燒瓶置於  $85^\circ\text{C}$  水浴中，

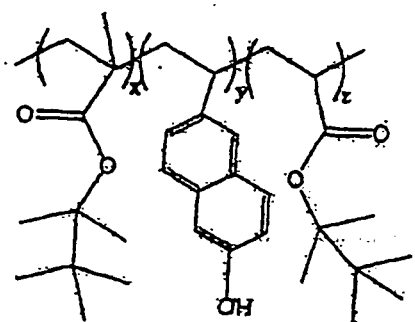
佐以攪拌及回流冷凝器。以乾燥氮氣吹掃該反應器。

2. 單體/起始劑溶液：稱量 6.5 公克(g)之 4,4,4-三氟-3-羥基-1-甲基 3-(三氟甲基)丁基-2-甲基丙烯酸酯、1.0 g 羥基乙炔基萘及 2.5 g 丙烯酸 2,3,3-三甲酯，放入一適當的小瓶中。再將 10.0 g PGMEA 添加至該小瓶中。搖動該小瓶以溶解所有的單體，之後將該小瓶置於冰浴中以將該單體溶液冷卻至 0°C。再將 0.3 g 過氧化新癸酸第三丁酯(獲得自 Noury Chemicals 之起始劑 Triganox 23)添加至該單體小瓶中並搖動該小瓶以溶解該起始劑。將該單體/起始劑溶液置於冰浴中。

3. 聚合作用：在 90 分鐘內以適當的饋料泵將該單體/起始劑溶液饋送至反應器中且同時保持該單體/起始劑瓶於冰浴中。饋送該單體/起始劑溶液之後，將該反應器於 85°C 再保持 3 小時且攪拌。之後，將該反應器自然冷卻至室溫。於該反應器中獲得之聚合物的濃度為 23%至 25%，通常而言， $M_w$  為 10,000 至 12,000。

實施例 2：另外的羥基萘基樹脂之製備

具有以下結構之羥基萘基三元共聚物樹脂係以下述方法製備：



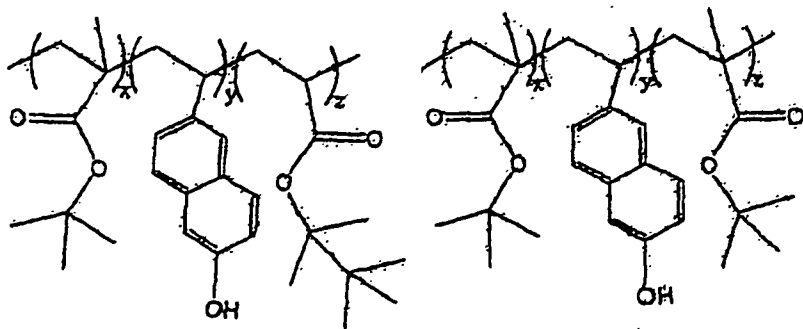
$$x/y/z = 42/16/42$$

1. 反應器：將 20 g 丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA) 添加至具有磁力攪拌棒之 100 mL 燒瓶中，將該燒瓶置於 85°C 水浴中，佐以攪拌及回流冷凝器。以乾燥氮氣吹掃該反應器。
2. 單體/起始劑溶液：稱量 4.2 g 甲基丙烯酸 2,3,3-三甲酯、1.6 g 羥基乙烯基萘及 4.2 g 丙烯酸 2,3,3-三甲酯至一適當的小瓶中。再將 10.0 g PGMEA 添加至該小瓶中。搖動該小瓶以溶解所有的單體，之後將該小瓶置於冰浴中以將該單體溶液冷卻至 0°C。再將 0.3 g 過氧化新癸酸第三丁酯 (獲得自 Noury Chemicals 之起始劑 Triganox 23) 添加至該單體小瓶中並搖動該小瓶以溶解該起始劑。將該單體/起始劑溶液置於冰浴中。
3. 聚合作用：在 90 分鐘內以適當的饋料泵將該單體/起始劑溶液饋送至反應器中且同時保持該單體/起始劑瓶於冰浴中。饋送該單體/起始劑溶液之後，將該反應器於 85°C 再保持 3 小時且攪拌。之後，將該反應器自然冷卻至室溫。於該反應器中獲得之聚合物的濃度為 23% 至 25%，通常而言， $M_w$  為 10,000 至 12,000。

實施例 3：另外的羥基萘基羧基樹脂之製備

以實施例 1 之相似製程製備下述羥基萘基樹脂：





$$x/y/z = 44/12/44$$

$$x/y/z = 44/12/44$$

#### 實施例 4：光阻之製備及處理

藉由混合以下具體數量之材料而製備光阻組成物：

1. 樹脂成份：甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯/甲基丙烯酸  $\beta$ -羥基- $\gamma$ -丁內酯/甲基丙烯酸氰基-降莖酯之三元共聚物，以該光阻組成物之總重量為基準計，樹脂成份用量為 6.79 重量%；
2. 光酸產生劑化合物：全氟丁烷磺酸第三丁基苯基四伸甲基鎂(t-butyl phenyl tetramethylene sulfonium perfluorobutanesulfonate)，以該光阻組成物之總重量為基準計，其用量為 0.284 重量%；
3. 鹼添加劑：N-烷基己內醯胺，以該光阻組成物之總重量為基準計，其用量為 0.017 重量%；
4. 界面活性劑：R08(含氟界面活性劑，可自 Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 獲得)，以該光阻組成物之總重量為基準計，其用量為 0.0071 重量%；
5. 實質上不可混合之添加劑：以上述實施例 1 之方法所製備之實施例 1 聚合物，以該光阻組成物之總重量為基準計，其用量為 0.213 重量%；

6. 溶劑成份：丙二醇單甲基醚乙酸酯，占流體組成物之90%。

將該光阻組成物旋塗至矽晶圓上，於真空熱板上乾燥以去除軟板，之後藉由以水性浸沒流體直接接觸該乾燥光阻層進行浸沒式光微影處理。於該浸沒系統中，該光阻層以  $24.1 \text{ mJ/cm}^2$  之劑量曝露於圖案化 193 nm 輻射。

再將該光阻層進行曝露後烘烤(如於約  $120^\circ\text{C}$  之溫度下)且以 0.26 N 鹼性顯影劑水溶液顯影。

為了評價曝露後烘烤之後及顯影之前之光阻成份之浸出，藉由 LC/質譜儀(測試浸出時間為 60 秒)評價該浸沒流體中之該光阻之光酸及該光酸之光降解副產物。

【圖式簡單說明】 無

【主要元件符號說明】 無

## 七、申請專利範圍：

1. 一種用於處理光阻組成物之方法，包括：
  - (a) 將包括下列成份之光阻組成物塗覆至基材上：
    - (i) 以該光阻組成物之固體總重量為基準計之 50 至 90 重量%之一種或多種樹脂，
    - (ii) 以該光阻組成物之該固體總重量為基準計之 1 至 40 重量%之光活性成份，以及
    - (iii) 以該光阻組成物之流體總重量為基準計之 0.1 至 20 重量%之一種或多種包含雜取代之碳環系芳基之材料，其中，該一種或多種包含雜取代之碳環系芳基之材料與該一種或多種樹脂相比，具有較低的表面能及/或較小液體動力學體積；以及
  - (b) 將該光阻層浸沒曝露於活化該光阻組成物之輻射。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該一種或多種包含雜取代之碳環系芳基之材料為與該一種或多種樹脂實質上不可混合者。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該一種或多種實質上不可混合之材料包括含有雜取代之碳環系芳基之樹脂。
4. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該一種或多種實質上不可混合之樹脂包含雜取代之多環碳環系芳基。
5. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該一種或多種實質上不可混合之樹脂包含羥基萘基。
6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中，該一種

- 多種實質上不可混合之材料包含一個或多個氟基或氟取代基。
7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中，該一種或多種實質上不可混合之材料包含鹼性水溶液可溶解基團及/或一種或多種光酸不安定基。
8. 一種經塗覆基材系統，包括：  
於其上具有下述材料之基材：  
光阻組成物之塗覆層，該光阻組成物包括：
- (i) 以該光阻組成物之固體總重量為基準計之 50 至 90 重量%之一種或多種樹脂，
  - (ii) 以該光阻組成物之該固體總重量為基準計之 1 至 40 重量%之光活性成份，以及
  - (iii) 以該光阻組成物之流體總重量為基準計之 0.1 至 20 重量%之一種或多種包含雜取代之碳環系芳基之材料，其中，該一種或多種包含雜取代之碳環系芳基之材料與該一種或多種樹脂相比，具有較低的表面能及/或較小液體動力學體積。
9. 如申請專利範圍第 8 項之系統，其中，浸沒式光微影流體係與該光阻塗覆層之頂面接觸，及/或該系統進一步包括浸沒式光微影曝露工具。
10. 一種光阻組成物，包括：
- (i) 一種或多種樹脂，
  - (ii) 光活性成份，以及
  - (iii) 一種或多種包含雜取代之碳環系芳基且係與

該一種或多種樹脂實質上不可混合之材料，其中，該一種或多種包含雜取代之碳環系芳基之材料與該一種或多種樹脂相比，具有較低的表面能及/或較小液體動力學體積。