



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201241556 A1

(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：101104425

(22)申請日： 中華民國 101 (2012) 年 02 月 10 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)**

G03F7/20 (2006.01)

H01L21/30 (2006.01)

(30)優先權：2011/02/15 日本

2011-029588

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：旱田山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 50 頁

(54)名稱

光阻材料及利用此光阻材料之圖案形成方法

RESIST COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

(57)摘要

本發明提供一種光阻材料，其包含：由鎂、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鎬、銦、錫、鎢、鉻、鋯及鉻所選出之金屬之碳數 1~20 之 1~4 價之羧酸鹽；與由水、醇類、酯類、醚類等所選出之 1 種以上作為溶劑。其解像性與邊緣粗糙度顯示良好的特性。因此，特別是可以作為超 LSI 製造用或者遮罩之微細圖案形成材料、EB、EUV 曝光用之圖案形成材料之合適的負型光阻材料。



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201241556 A1

(43) 公開日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 16 日

(21) 申請案號：101104425 (22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 10 日

(51) Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)** **G03F7/20 (2006.01)**
H01L21/30 (2006.01)

(30) 優先權：2011/02/15 日本 2011-029588

(71) 申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：旱田山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP)

(74) 代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 50 頁

(54) 名稱

光阻材料及利用此光阻材料之圖案形成方法

RESIST COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

(57) 摘要

本發明提供一種光阻材料，其包含：由鎂、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鎔、銨、錫、銻、銦、鋯及鉿所選出之金屬之碳數 1~20 之 1~4 價之羧酸鹽；與由水、醇類、酯類、醚類等所選出之 1 種以上作為溶劑。其解像性與邊緣粗糙度顯示良好的特性。因此，特別是可以作為超 LSI 製造用或者遮罩之微細圖案形成材料、EB、EUV 曝光用之圖案形成材料之合適的負型光阻材料。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

【0001】

本發明係關於光阻材料，特別是關於電子束(EB)曝光及真空紫外線(EUV)曝光用負型光阻材料，及利用此光阻材料之圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】

伴隨 LSI 之高積體化及高速化，圖案規則的微細化正急速地進行。特別是，快閃記憶體市場的擴大與記憶容量的增大牽引著微細化的進行。作為最尖端之微細化技術，藉由 ArF 微影之 65nm 節點的裝置的量產正在進行，且藉由次世代之 ArF 浸液式微影之 45nm 節點的量產準備也在進行中。作為次次世代的 32nm 節點，有將比水更高折射率之液體與高折射率透鏡、高折射率光阻膜組合之利用超高 NA 透鏡的浸液式微影、波長 13.5nm 的真空紫外線(EUV)微影、ArF 微影的雙重曝光(雙重圖案化光微影)等作為候選者，其研究正在進行中。

【0003】

然而，近年來，作為最小線寬，加工尺寸有將低於 50nm 之趨勢，但是在加工尺寸如此小的情況下，由於對抗顯影液的表面張力以維持圖案之結構強度、對基板之接著強度等因素，依照進行加工之基板的表面材質，在有些情況下必需將光阻膜厚設為 100nm 以下，但是從以前就使用於形成高解像性化學增幅光阻膜時之光阻膜的膜厚雖然在 150nm 時其線邊緣粗糙度的惡化並未造成大的問題，但是一旦膜厚成為 100nm 以下其線邊緣粗糙度將產生大幅惡化的問題。

【0004】

隨著微細化的進行，由於酸之擴散造成影像模糊會成為問題 (非專利文獻 1：SPIE Vol. 5039 p1(2003))。為了確保尺寸 45nm 以

後之微細圖案中的解像性，除了將從前就被提出之溶解對比提高以外，酸擴散的控制也很重要之點也被提出。然而，化學增幅光阻材料由於藉由酸的擴散將敏感度與對比提高，因此如果將曝光後烘烤(PEB)溫度降低或時間縮短以將酸擴散抑制到極限，則敏感度與對比將顯著降低。

添加產生膨鬆(bulky)之酸的酸產生劑以抑制酸擴散是有效的。在此，將聚合物與具有聚合性烯烴之鎘鹽的酸產生劑進行共聚合被提出。

在尺寸 16nm 以後的光阻膜的圖案形成中，從酸擴散的觀點來看，化學增幅光阻膜被認為無法進行圖案形成，而期望非化學增幅光阻材料的開發。

【0005】

作為非化學增幅光阻材料，可列舉聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。其係藉由 EB 或者 EUV 照射而切斷主鏈，分子量降低而使得對有機溶劑之顯影液的溶解度昇高的正型光阻材料，但是由於不具有環結構而有蝕刻耐性低與曝光時之排出氣體量多的缺點。

【0006】

氫倍半矽氧烷(HSQ)係由於藉由 EB 或者 EUV 照射所產生之矽醇的縮合反應之交聯而不溶於鹼性顯影液之負型光阻材料。又，經氯取代之杯芳烴(calixarene)之功能也是作為負型光阻材料。該等負型光阻材料由於交聯前的分子尺寸小，不會產生由於酸擴散的影像模糊，故其邊緣粗糙度小且解像性非常高，係可作為用以顯示曝光裝置之解像極限的圖案轉印材料。然而，其具有較化學增幅光阻材料之敏感度低 2 位數的問題。

具有與化學增幅光阻材料相同程度之敏感度、且解像性高的非化學增幅型的分子光阻的開發備受期待。

【0007】

由於 EB 描繪中的光阻膜的帶電，會造成描繪位置偏離的問題。為了防止光阻膜的帶電，在光阻膜上覆蓋一層抗靜電膜的方

法被提出。但是，在此情況下，由於塗佈抗靜電膜造成製造成本增加的問題。

【0008】

在半導體微影用之光阻材料中，使用導入有金屬之光阻材料的方法由於金屬原子移動到基板有導致半導體之動作不良的可能性，因此以往被認為不可能。然而，在半導體以外的用途上，例如作為 LCD 用光阻材料(非專利文獻 2:J. Vac. Sci. Technol. B27(6), Nov/Dec p3164(2009)，使用新癸酸鋅作為用以形成透明電極 ZnO 的圖案形成材料。在專利文獻 1(日本特表 2005-505691 號公報)中，顯示藉由矽、鈦、鋯、鉭、鋇、鈔、鈮之乙醯基丙酮配位子之圖案形成的例子。再者，在專利文獻 2(美國專利第 5534312 號說明書)中，顯示藉由銅、鉻、鎳、釔、鋯、鋁等之具有羧基的配位子、具有氨基的配位子之使用鹽類的圖案形成的例子。在圖案形成之後，藉由進行 300°C 的加熱處理，而形成金屬氧化物的圖案。

【0009】

在上述文獻中，顯示金屬光阻材料的成膜係使用旋轉塗佈法，而作為溶劑，可列舉：氯仿、二氯甲烷、甲苯、丙酮、二甲基亞砜、二甲基乙醯胺、2-甲氧基乙醇。然而，該等溶劑由於毒性高，而無法使用於產業用途上。又，該等溶劑由於沸點低，故在旋轉塗佈時的蒸發速度快，在成膜時膜厚成為均勻之前就已乾燥，而有膜厚均勻性差的問題。

又，在上述之文獻中，使用光阻溶劑進行顯影，這也造成毒性的問題。

先前技術文獻

[專利文獻]

【0010】

【專利文獻 1】日本特表 2005-505691 號公報

【專利文獻 2】美國專利第 5534312 號說明書

【0011】

【非專利文獻】

201241556

【非專利文獻 1】SPIE Vol. 5039 p1(2003)

【非專利文獻 2】J. Vac. Sci. Technol. B27(6), Nov/Dec p31
64(2009)

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

【0012】

本發明係有鑑於上述情事而得者，其目的在於提供一種負型光阻材料，及利用此光阻材料之圖案形成方法，該負型光阻材料係同時具有高解像度與高敏感度、而且曝光後之圖案形狀良好且線邊緣粗糙度小的光阻材料，特別是具有導電性的功能而防止在微影中的帶電，且其中使用毒性低且安全性高的溶劑。

[解決問題之手段]

【0013】

亦即，本發明提供下述光阻材料以及利用此光阻材料之圖案形成方法。

[1]

一種光阻材料，其特徵為包含：由鎂、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鎬、銦、錫、鎢、鉻、鎗、及鎗所選出之金屬之碳數1~20之1~4價之羧酸鹽；及由水、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、三級丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、三級戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-2-丁醇、3-甲基-3-戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、1-庚醇、環己醇、辛醇、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、丙二醇、丁二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、丁二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、丁二醇單丙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單甲氧基甲醚、丙二醇單乙酸酯、二丙酮醇、烯丙醇、

201241556

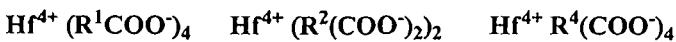
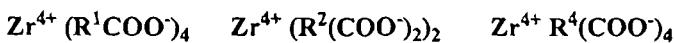
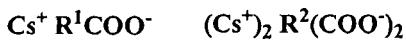
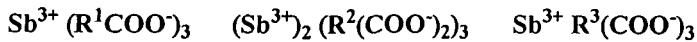
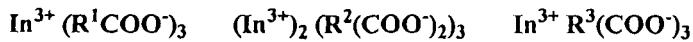
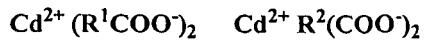
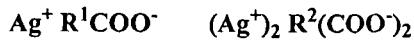
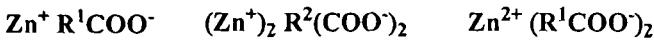
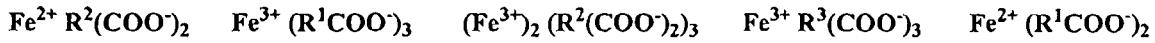
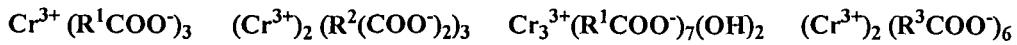
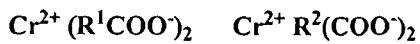
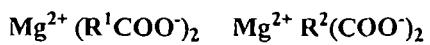
炔丙醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、3-甲基-1-丁炔-3-醇、呋喃甲醇、四氫呋喃甲醇、及環氧丙醇所選出之1種以上作為溶劑。

[2]

如[1]中記載之光阻材料，其中，由鎂、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鎘、銦、錫、銻、銚、鎔、及鎗所選出之金屬之碳數1~20之1~4價之羧酸鹽係由以下述通式所示之羧酸鹽所選出：

【化1】

201241556



(式中， R^1 係相同或異種的氫原子、碳數1~20之直鏈狀、分支狀或環狀的烷基、碳數2~20之烯基、碳數2~20之炔基、或碳數6~20之芳基，該等基團亦可具有羥基、醚基、酯基、胺基、醯胺基、礦酸酯基、鹵素原子、氟基、硝基、碳酸酯基、胺基甲

酸酯基、硫醇基、硫醚基、硫酮基、或芳香族雜環。 R^2 係單鍵、或者碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀的伸烷基、伸烯基、伸炔基、或碳數 6~20 之伸芳基，該等基團亦可具有羥基、醚基、酯基、氨基、醯胺基、磺酸酯基、鹵素原子、氟基、硝基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、硫醇基、硫醚基、硫酮基、或芳香族雜環。 R^3 、 R^4 分別為將上述 R^2 之伸烷基、伸芳基、伸烯基、或伸炔基之氫原子經 1 個或 2 個羧基取代者。)

[3]

如[1]或[2]中記載之光阻材料，其含有：如[1]或[2]中記載之金屬之羧酸鹽及溶劑；及由藉由 GPC 之聚苯乙烯換算重量平均分子量為 200~20,000 之範圍的酚系樹脂、倍半矽氧烷系樹脂、氧化矽系樹脂、氧化鋯系樹脂、氧化鋅系樹脂、氧化鈦系樹脂、氧化鉻系樹脂所選出之 1 種以上之樹脂。

[4]

一種圖案形成方法，其特徵為包含以下步驟：將如[1]~[3]中任一項中記載之光阻材料塗佈於基板上之步驟；在加熱處理後，以高能線進行曝光之步驟；及利用顯影液進行顯影之步驟。

[5]

如[4]中記載之圖案形成方法，其係使用鹼性水作為顯影液進行顯影。

[6]

如[4]或[5]中記載之圖案形成方法，其中：顯影液係由四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、氫氧化膽鹼、氫氧化鈉、及氫氧化鉀所選出之 1 種以上之水溶液。

[7]

如[4]~[6]中任一項中記載之圖案形成方法，其中：在上述以高能線進行曝光之步驟中，使用波長為 3~15nm 之真空紫外線作為光源。

[8]

如[4]~[6]中任一項中記載之圖案形成方法，其中：在上述以

高能線進行曝光之步驟中，使用加速電壓為 1~150keV 之加速電壓電子束作為光源。

【0014】

如上所述之本發明之光阻材料的特徵為：作為組成該光阻材料的材料，包含由鎂、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鎬、銦、錫、錫、鉻、鋯、及鉻所選出之金屬之碳數 1~20 之 1~4 價之羧酸鹽；而作為溶劑，使用由水、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、三級丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、三級戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-2-丁醇、3-甲基-3-戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、1-庚醇、環己醇、辛醇、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、丙二醇、丁二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、丁二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、丁二醇單丙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單甲氧基甲醚、丙二醇單乙酸酯、二丙酮醇、烯丙醇、炔丙醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、3-甲基-1-丁炔-3-醇、呋喃甲醇、四氫呋喃甲醇、及環氧丙醇所選出之 1 種以上。鎂、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鎬、錫、錫、鉻、鋯、鋯、鉻對於 EB、EUV 的光具有大的吸收，作為非化學增幅光阻材料具有相對高的敏感度，曝光後的圖案形狀良好，不會產生如化學增幅光阻材料般的由於酸的擴散所造成之影像模糊的問題，而且由於其分子量非常小，因此線邊緣粗糙度小。因此，由於具有該等特性，其實用性極高，作為超 LSI 用光阻材料、或者遮罩圖案形成材料非常有用。

又，金屬鹽的光阻膜具有導電性，可以防止 EB 描繪中的帶電，並防止描繪中的位置偏離。

[發明之效果]

【0015】

本發明之光阻材料顯示良好的解像性與邊緣粗糙度的特性。

因此，特別是可以作為超 LSI 製造用或者遮罩之微細圖案形成材料、EB、EUV 曝光用之圖案形成材料之合適的負型光阻材料。

【實施方式】

(實施發明的形態)

【0016】

以下，更詳細說明本發明。

如上所述，隨著 LSI 之高積體化與高速化，圖案規則的微細化正在進行之中，而尋求一種同時具有高解像度與高敏感度、而且曝光後之圖案形狀良好、線邊緣粗糙度小的光阻材料。

【0017】

本案發明人為了得到近年來期望的具有高解像度、高敏感度、而且線邊緣粗糙度小的光阻材料而進行努力研究的結果，發現含有由鎂、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鎬、銨、錫、銻、銚、鋯、及鈦所選出之金屬之碳數 1~20 之 1~4 價之羧酸鹽的負型光阻材料是有效的。

該等金屬對於 EB、EUV 的光具有高的吸收，具有作為非化學增幅光阻材料敏感度高的特徵。鎂、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鎬、銨、錫、銻、銚、鋯、及鈦所選出之金屬之碳數 1~20 之 1~4 價之羧酸鹽由於高能線的照射而產生金屬氧化物。該等金屬之羧酸鹽可溶於鹼性水溶液中，但是由於成為金屬氧化物就不溶於鹼性顯影液，而成為負型光阻材料。

【0018】

上述金屬之碳數 1~20 之 1~4 價之羧酸鹽係非化學增幅型的分子光阻，由於不會由於酸擴散造成影像模糊，故為高解像度。而且，由於與聚合物型的光阻材料相比其分子尺寸小，故由於分子尺寸之變動所造成之邊緣粗糙度的產生少，而具有邊緣粗糙度非常小的特徵。再者，發現由於其具有導電性並防止 EB 描繪中的帶電，可以得到特別是作為超 LSI 製造用或者遮罩之微細圖案形成材料為合適的光阻材料，特別是負型光阻材料，而完成本發明。

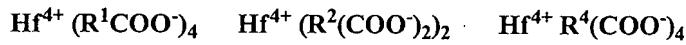
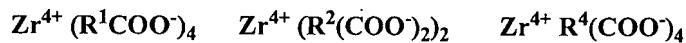
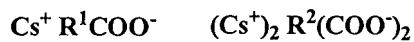
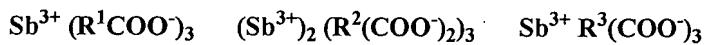
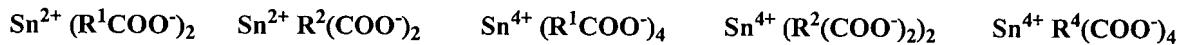
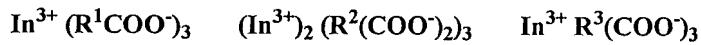
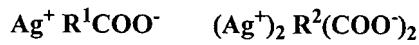
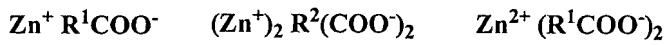
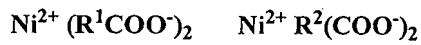
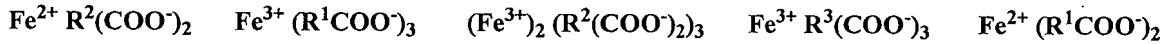
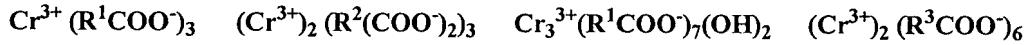
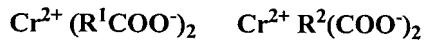
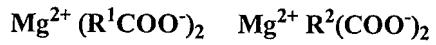
【0019】

在此情況下，在本發明之光阻材料中，由鎂、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鎬、銦、錫、鎳、鉻、鋯及鉿所選出之金屬之碳數1~20之1~4價之羧酸鹽較佳為由以下述通式所示之羧酸鹽所選出者。

【0020】

【化 2】

201241556



(式中， R^1 係相同或異種的氫原子、碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀的烷基、碳數 2~20 之烯基、碳數 2~20 之炔基、或碳數 6~20 之芳基，該等基團亦可具有羥基、醚基、酯基、胺基、醯胺基、磺酸酯基、鹵素原子、氰基、硝基、碳酸酯基、胺基甲

酸酯基、硫醇基、硫醚基、硫酮基、或芳香族雜環。 R^2 級單鍵、或者碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀的伸烷基、伸烯基、伸炔基、或碳數 6~20 之伸芳基，該等基團亦可具有羥基、醚基、酯基、氨基、醯胺基、磺酸酯基、鹵素原子、氰基、硝基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、硫醇基、硫醚基、硫酮基、或芳香族雜環。 R^3 、 R^4 分別為將該 R^2 之伸烷基、伸芳基、伸烯基、或伸炔基之氫原子經 1 個或 2 個羧基取代者。)

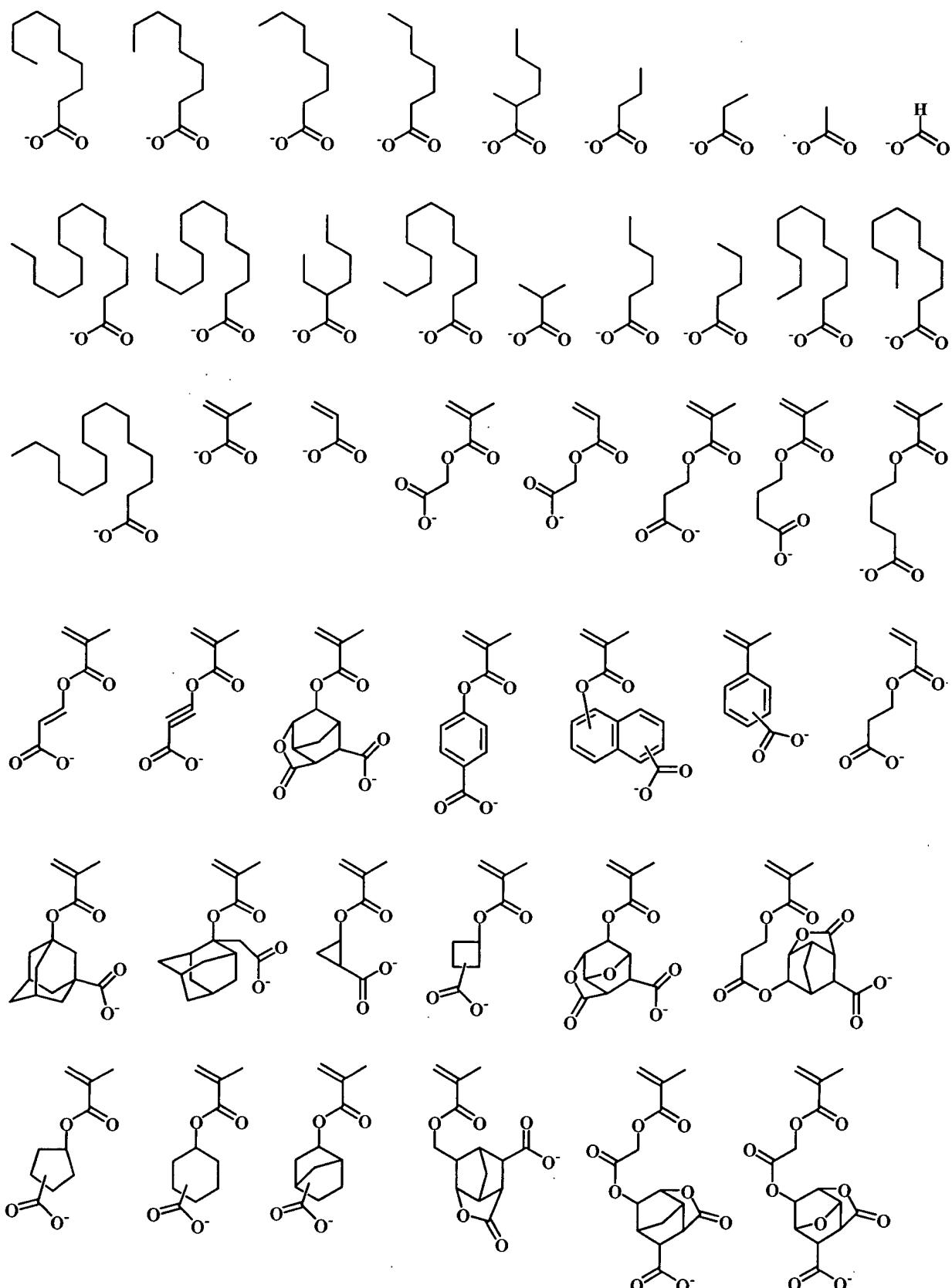
【0021】

將用以形成上述通式中之羧酸鹽的羧酸離子具體例示如下。在此，羧酸的碳數愈多則愈容易溶解於有機溶劑中，碳數愈少則對水的溶解度提高，愈容易作為固形物形成水合物。羧酸的碳數愈多，則將光阻材料旋轉塗佈時的膜厚的均勻性將提高，但是曝光中之排出氣體成分量愈多，且形成金屬氧化物時的收縮量愈高。

【0022】

【化 3】

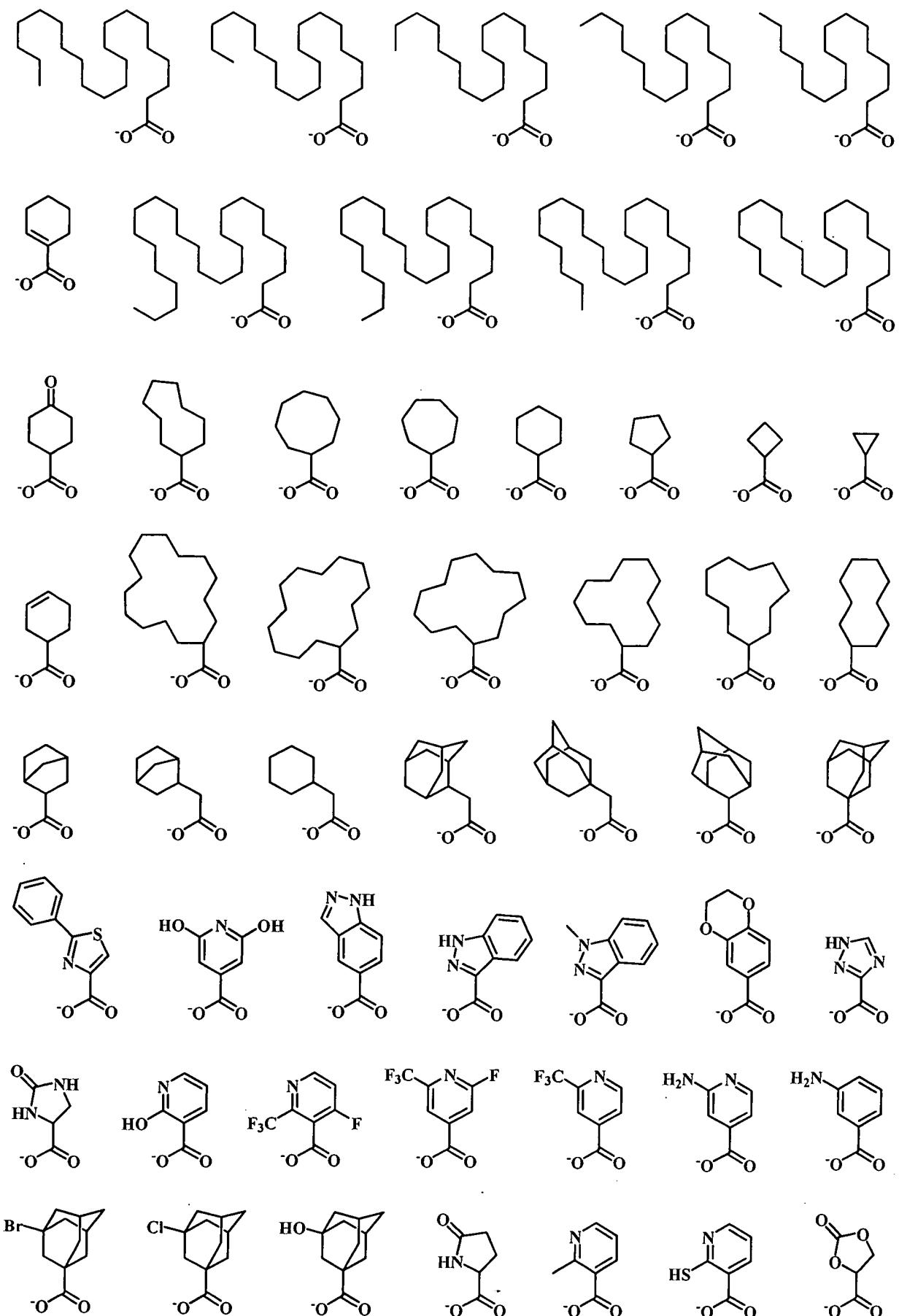
201241556



【0023】

【化4】

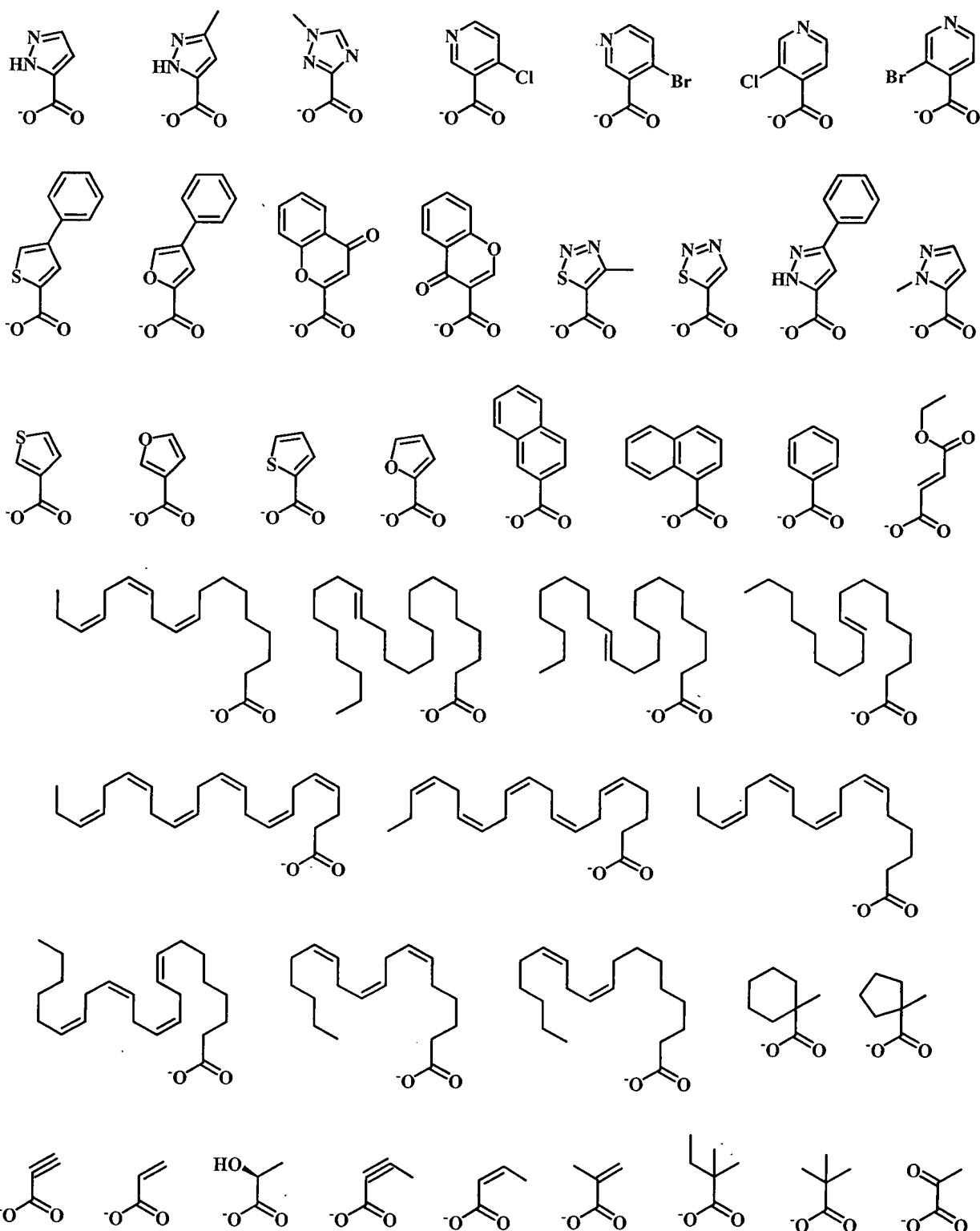
201241556



201241556

【0024】

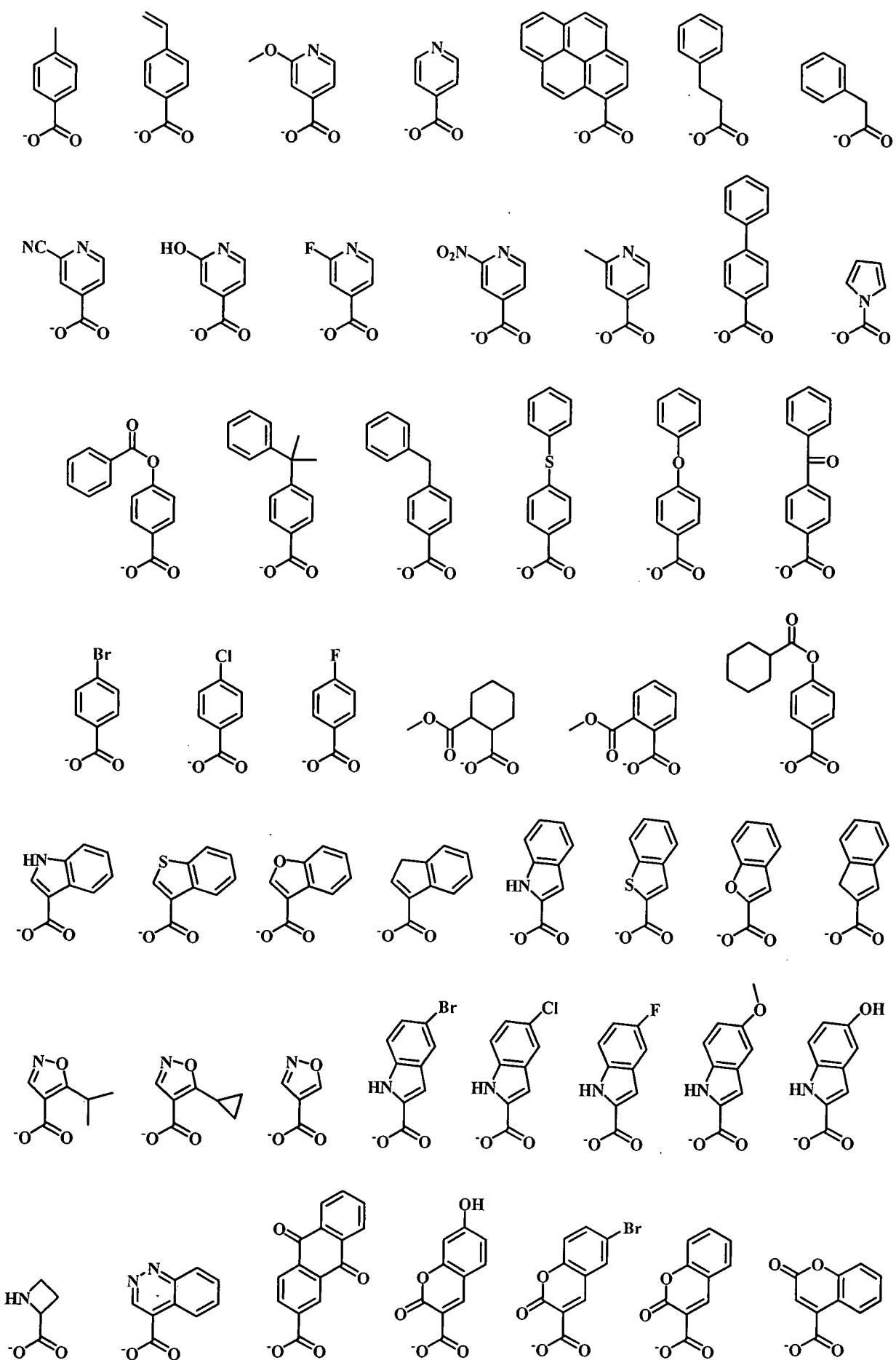
【化 5】



【0025】

【化 6】

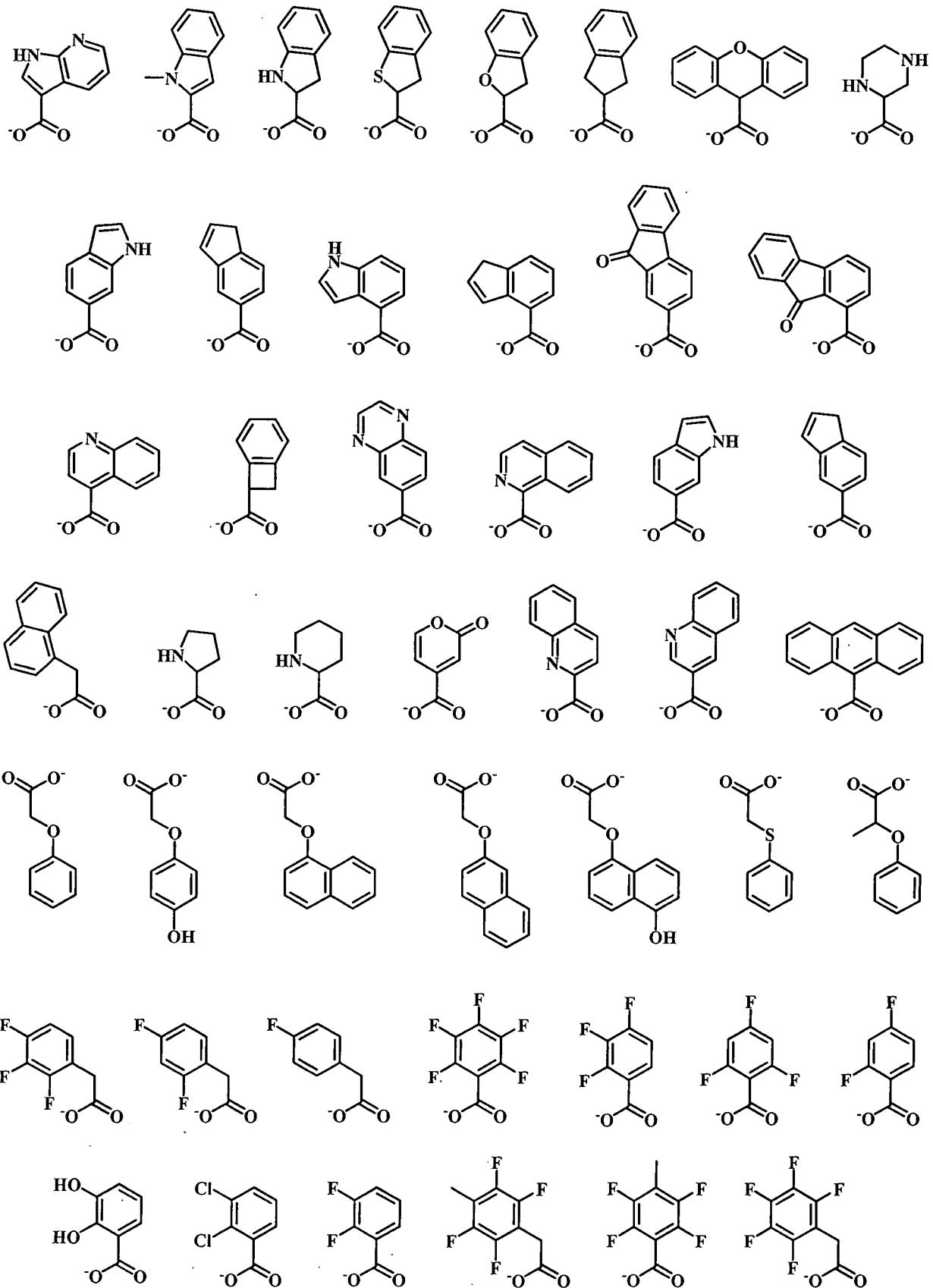
201241556



201241556

【0026】

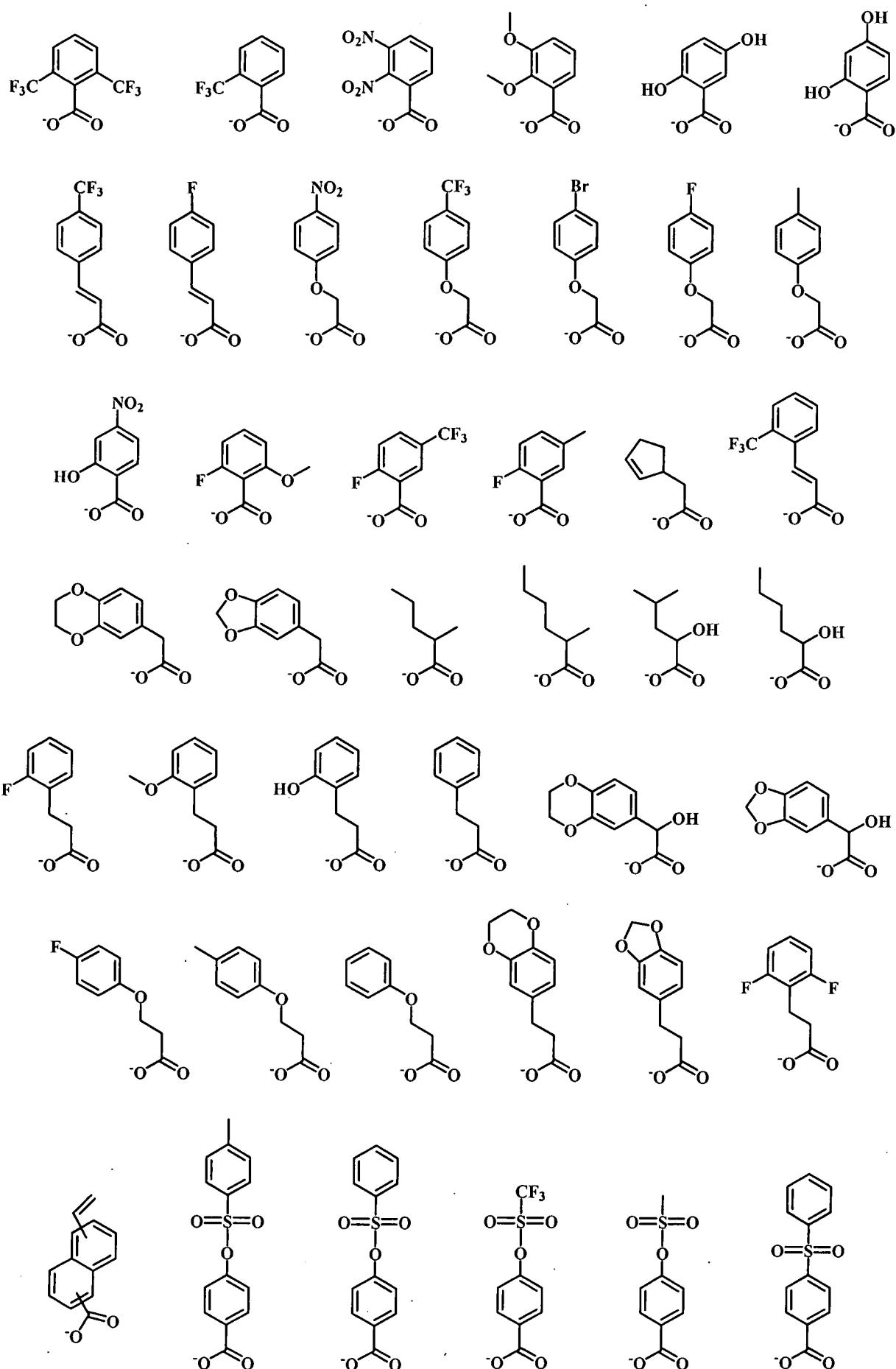
【化7】



【0027】

201241556

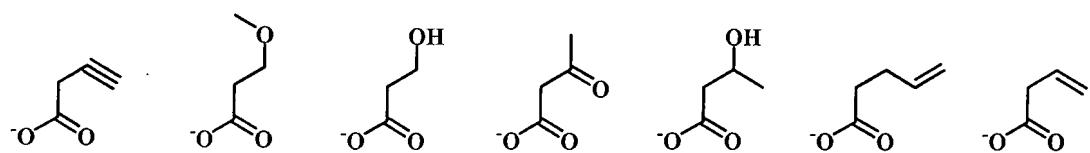
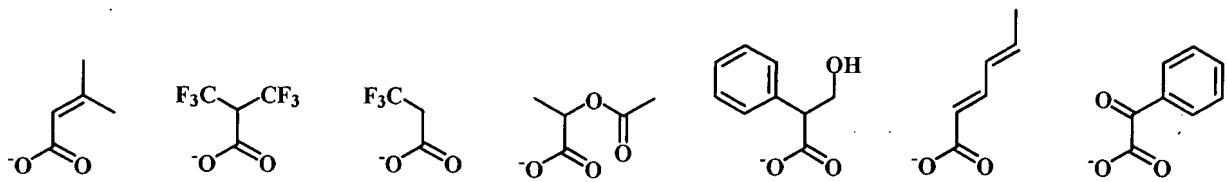
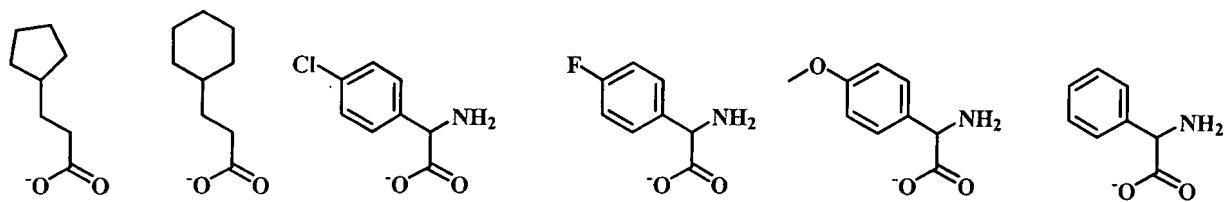
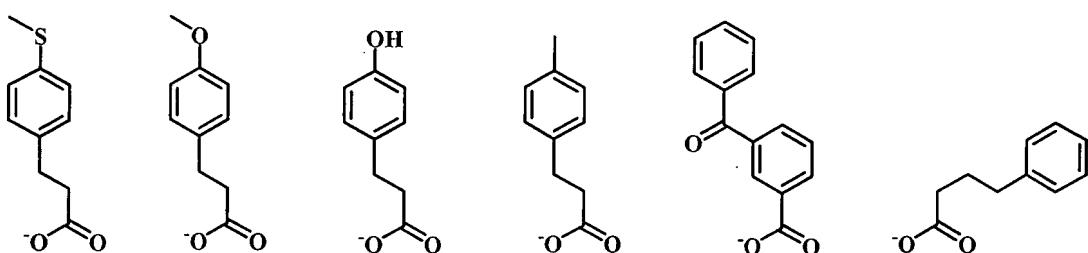
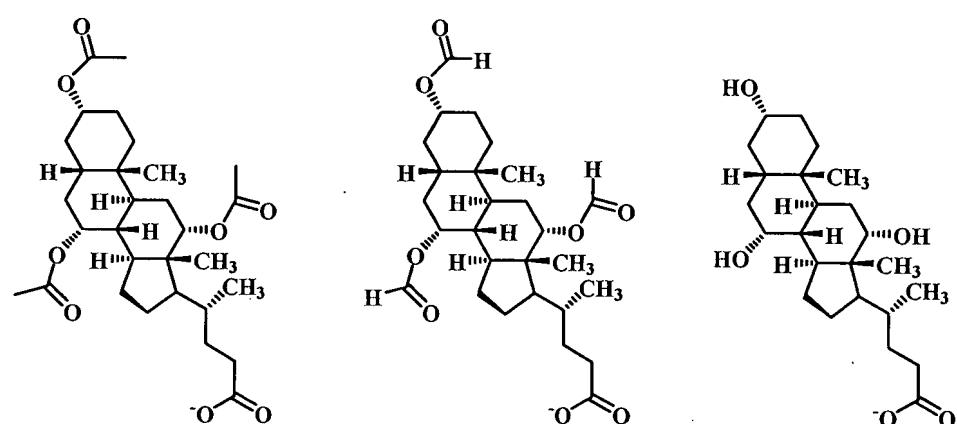
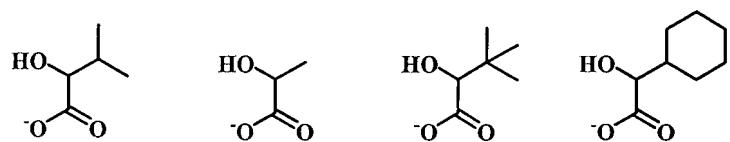
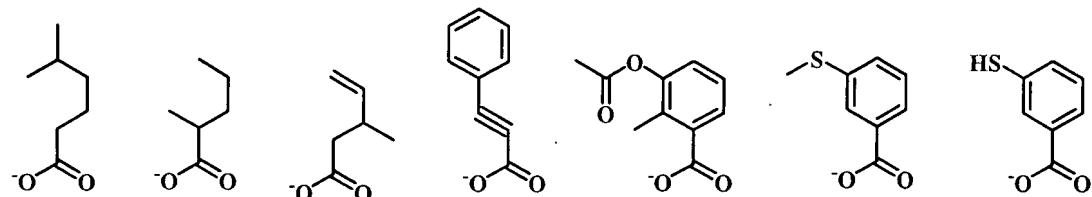
【化 8】



201241556

【0028】

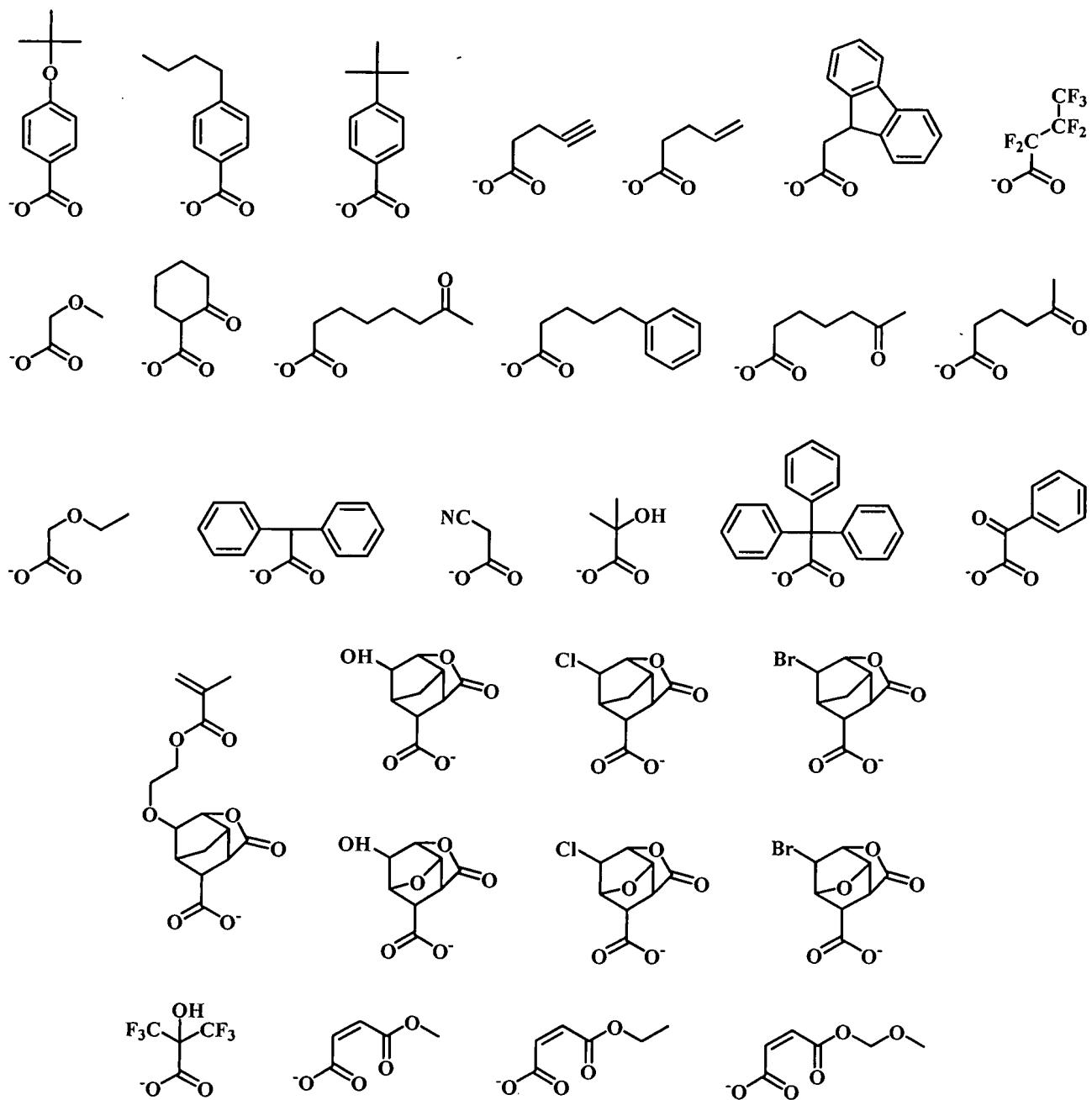
【化9】



201241556

【0029】

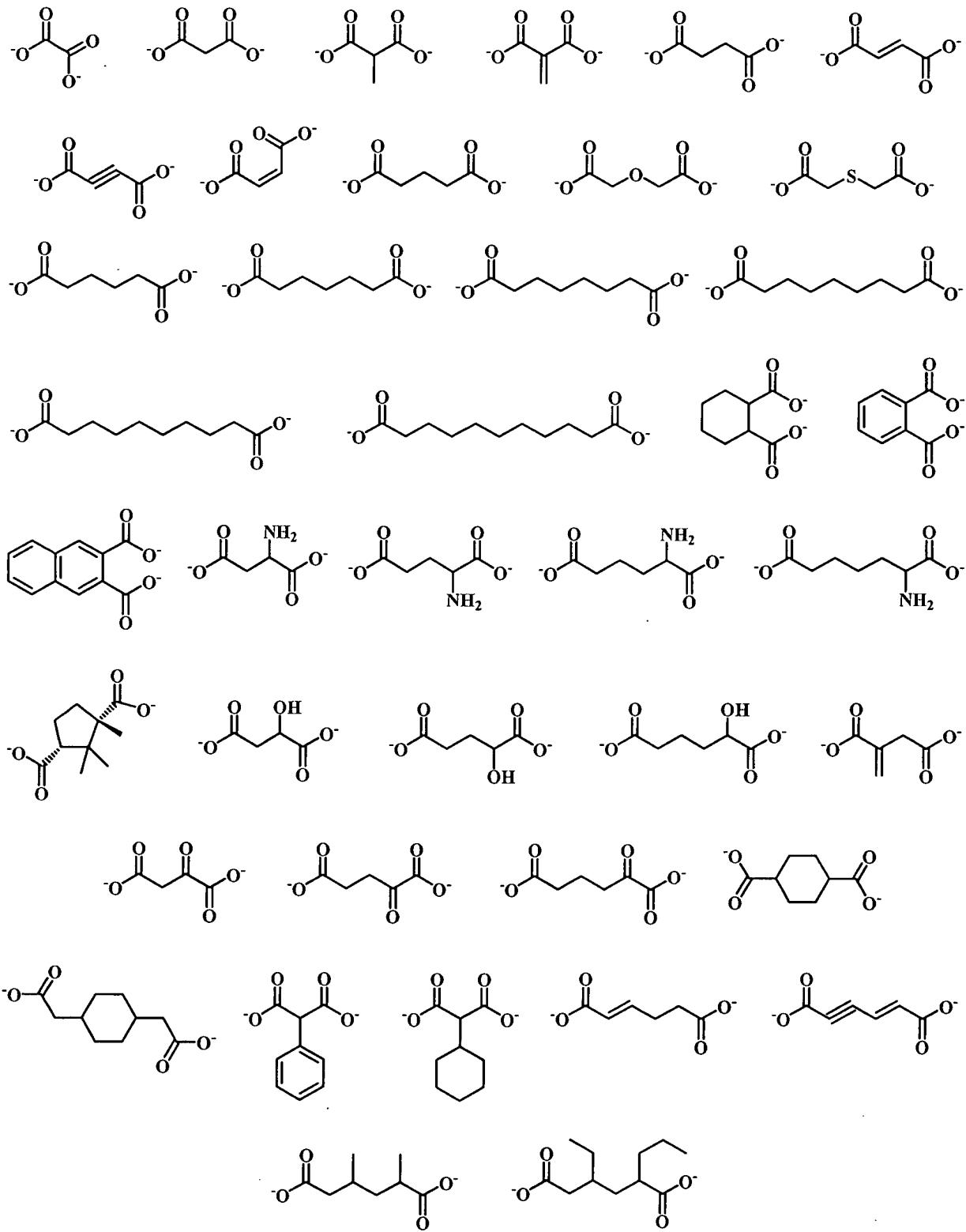
【化 10】



【0030】

【化 11】

201241556

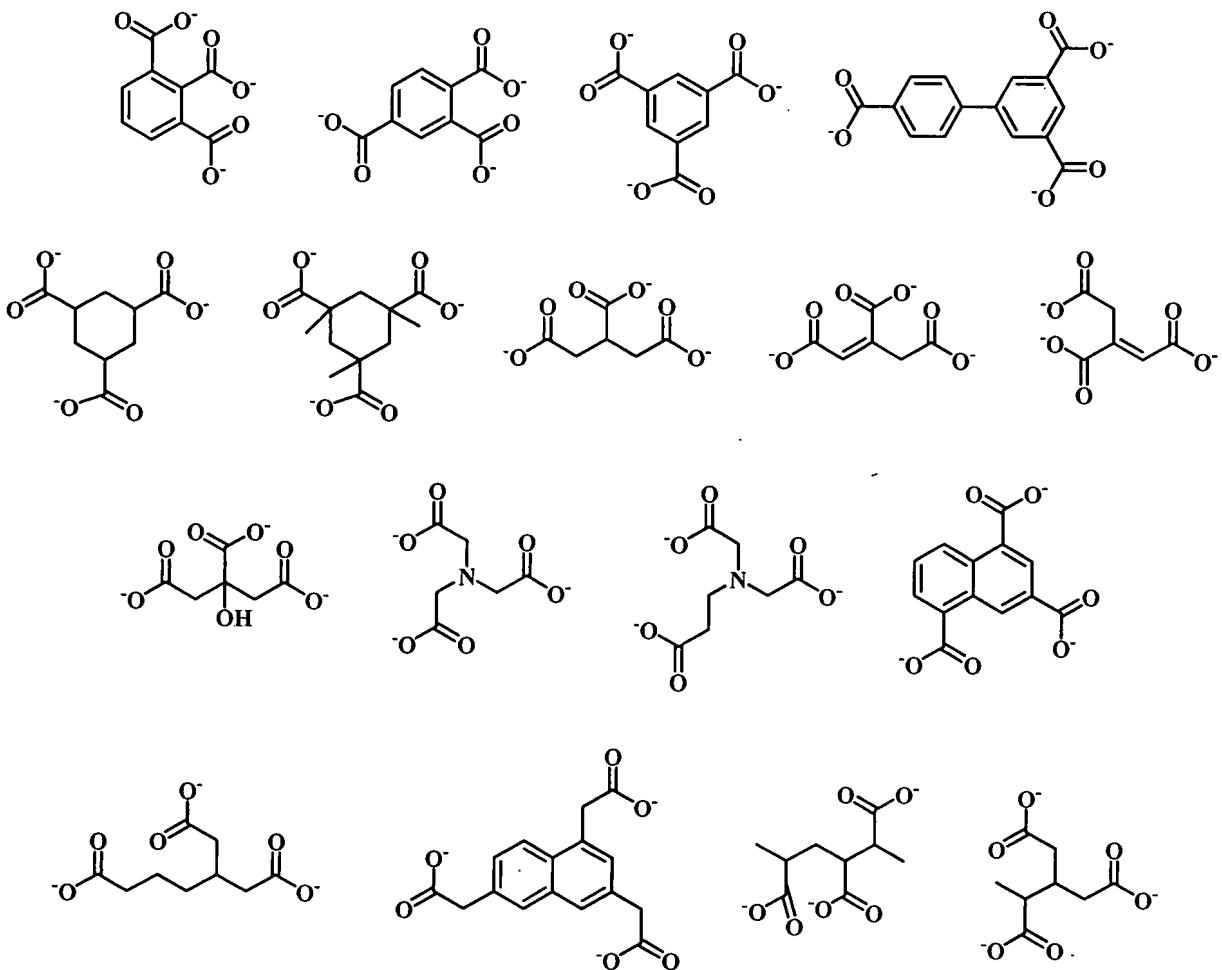


【0031】

【化 12】

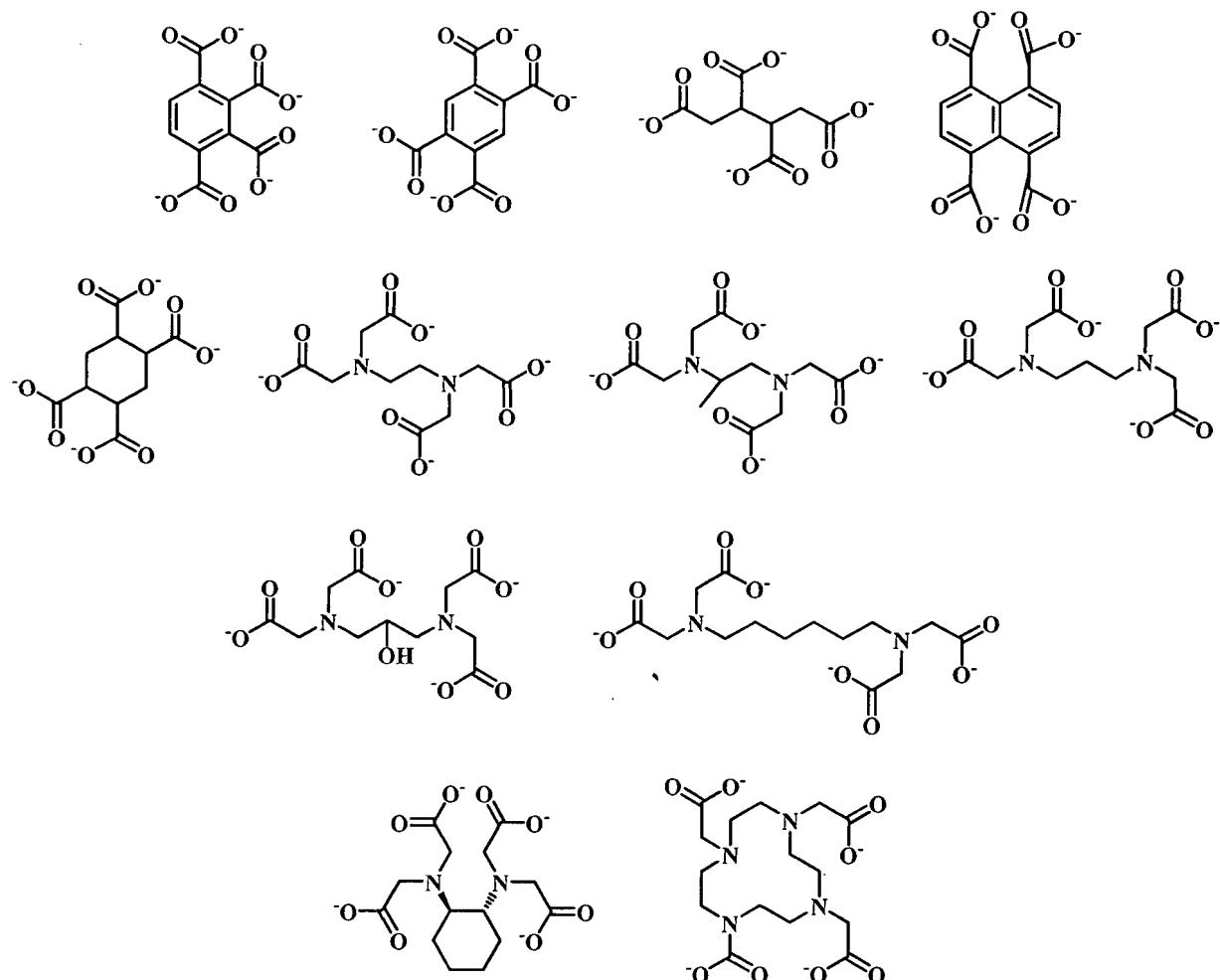


201241556



【0032】

【化 13】



上述之中，特別是以[化3]、[化4]、[化5]所示者較佳。

【0033】

作為可以摻合於本發明之光阻材料中的溶劑，可以使用由水、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、三級丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、三級戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-2-丁醇、3-甲基-3-戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、1-庚醇、環己醇、辛醇、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、丙二醇、丁二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、丁二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、丁二醇單丙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單甲氧基甲醚、丙二醇單乙酸酯、二丙酮醇、烯丙醇、炔丙醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、3-甲基-1-

丁炔-3-醇、呋喃甲醇、四氫呋喃甲醇、環氧丙醇所選出之 1 種以上。

【0034】

本發明之光阻材料係必需含有由鎂、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鎬、錫、錦、鉻、鋯、及鎗所選出之金屬之碳數 1~20 之 1~4 價之羧酸鹽的負型光阻材料，然而為了促進交聯形成，較佳為添加藉由膠透層析(GPC)之聚苯乙烯換算重量平均分子量(M_w)為 200~20,000 之範圍的樹脂。作為樹脂，可列舉：酚系樹脂、倍半矽氧烷系樹脂、氧化矽系樹脂、氧化鋯系樹脂、氧化鋅系樹脂、氧化鈦系樹脂、氧化鎗系樹脂。作為酚系樹脂，可列舉：聚羥基苯乙烯、聚羥基乙基苯、聚甲基丙烯酸羥基苯酯、聚甲基丙烯酸羥基苯酯、及該等與苯乙烯、乙基苯、乙基苯基、乙基苯基聯苯、乙基苯基咔唑、節、苊烯、Nortricyclene 衍生物、降莰烯衍生物、馬來酸酐、馬來醯亞胺衍生物、丙烯酸甲酯衍生物的共聚合物。作為其他的酚系樹脂，可列舉：酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲基酚、2,5-二甲基酚、3,4-二甲基酚、3,5-二甲基酚、2,4-二甲基酚、2,6-二甲基酚、2,3,5-三甲基酚、3,4,5-三甲基酚、2-三級丁基酚、3-三級丁基酚、4-三級丁基酚、2-苯基酚、3-苯基酚、4-苯基酚、3,5-二苯基酚、2-萘基酚、3-萘基酚、4-萘基酚、4-三苯甲基酚、間苯二酚、2-甲基間苯二酚、4-甲基間苯二酚、5-甲基間苯二酚、鄰苯二酚、4-三級丁基鄰苯二酚、2-甲氧基酚、3-甲氧基酚、2-丙基酚、3-丙基酚、4-丙基酚、2-異丙基酚、3-異丙基酚、4-異丙基酚、2-甲氧基-5-甲基酚、2-三級丁基-5-甲基酚、鄰苯三酚、百里酚、異百里酚、1-萘酚、2-萘酚、2-甲基-1-萘酚、4-甲氧基-1-萘酚、7-甲氧基-2-萘酚、再者將 1,5-二羥基苯、1,7-二羥基苯、2,6-二羥基苯等二羥基苯、3-羥基-苯-2-羧酸甲酯與醛類縮合而得的酚醛樹脂或杯芳烴(calixarene)樹脂。

【0035】

再者，可列舉：日本特開 2005-128509 號公報、日本特開 2006-227391 號公報、日本特開 2006-259249 號公報、日本特開

2006-259482 號公報、日本特開 2006-285095 號公報、日本特開 2006-293207 號公報、日本特開 2006-293298 號公報、日本特開 2007-199653 號公報、日本特開 2007-316282 號公報中所記載之酚系單體或將其與醛類縮合而得之酚醛樹脂。也可列舉：日本特開 2008-116677 號公報中所記載之杯苯二酚(calixresorcin)樹脂。

【0036】

倍半矽氧烷系樹脂、氧化矽系樹脂係將烷氧矽烷縮合而得之樹脂，而氧化鋯系樹脂、氧化鋅系樹脂、氧化鈦系樹脂、氧化鉻系樹脂可列舉：例示於 Nanotechnology 21 (2010) 065303(10pp) 中的烷氧基鋯、烷氧基鋅、烷氧基鈦、烷氧基鉻的縮合物及該等的混合物。

【0037】

在此，上述溶劑的使用量較佳為相對於上述羧酸鹽 100 質量份為 50~10,000 質量份，特別是 100~8,000 質量份。又，上述樹脂較佳為相對於上述羧酸鹽 100 質量份為 20~10,000 質量份，特別是 50~8,000 質量份。

【0038】

又，本發明提供一種圖案形成方法，其特徵為包含：將上述光阻材料塗佈於基板上之步驟；在加熱處理後，以高能線進行曝光之步驟；及利用顯影液進行顯影之步驟。

作為高能線，可列舉：如 KrF、ArF、Xe、F₂、Ar₂ 之準分子雷射光、準分子燈、EUV、EB。由於曝光之能量造成金屬離子與羧酸離子產生解離，由於其與水分及羧基中之氧結合，而形成金屬氧化物。金屬鹽係可溶於鹼性水溶液中，然而金屬氧化物則不溶，故形成負型圖案。

藉由在微影後進行烘烤，可以促進金屬氧化物的形成。作為烘烤溫度，為在 70~200°C，時間為 1~300 秒。

【0039】

在此情況下，上述以高能線進行曝光之步驟中，可以使用波長 3~15nm 的真空紫外線或加速電壓 1~150keV 的加速電壓電子

束、較佳為 5~120keV 的加速電壓電子束作為光源。藉由較準分子雷射光之波長短且能量密度高的 EUV 或 EB 進行曝光者由於形成金屬氧化物的反應效率高，因此可以較佳地使用。

【0040】

由於由鎂、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鎬、銦、錫、錠、銘、鋯、鋸、鉿所選出之金屬之鹽類具有導電性，故在 EB 描繪中有防止光阻膜帶電的效果。因此，在光阻膜之上不必一定要形成抗靜電膜。

【0041】

由鎂、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鎬、銦、錫、錠、銘、鋯、鋸、鉿所選出之金屬對波長 13.5nm 的 EUV 光有強的吸收。以 EUV 進行曝光時，由於吸收能量而使其與羧酸之解離加速，故與吸收少的矽等的情況相比，其敏感度提高。

【0042】

在將本發明之光阻材料使用於各種積體電路製造及遮罩製造中的情況下，並無特別的限制，然而可以使用已知的微影技術。

例如，在積體電路製造用之基板或者該基板上之被加工層(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機抗反射膜等)、或遮罩電路製造用之基板或者該基板上之被加工層(Cr、CrO、CrON、MoSi、SiO₂ 等)上，藉由旋轉塗佈、輥塗佈、流動塗佈、浸漬塗佈、噴霧塗佈、刮刀塗佈等適當的塗佈方法，塗佈本發明之光阻材料，至塗佈膜厚為 0.01~2.0μm。在加熱板上將其預烘烤 60~150°C、10 秒~30 分鐘，較佳為 80~120°C、30 秒~20 分鐘。

【0043】

接著，藉由從紫外線、遠紫外線、電子射線(EB)、X 射線、準分子雷射光、γ 射線、同步放射線、真空紫外線(軟 X 射線；EUV)等高能線所選出之光源，將作為目的之圖案透過預定遮罩或者進行直接曝光。曝光量較佳為 1mJ/cm²~1J/cm² 左右，特別是 10~500mJ/cm²；或者以成為 0.1μC/cm²~1mC/cm² 左右，特別是 0.5~

500 μ C/cm² 的方式進行曝曬。接著，在加熱板上進行曝曬後烘烤(PEB)60~200°C、10秒~30分鐘，較佳為80~150°C、30秒~20分鐘。由於本發明之光阻材料不是藉由酸觸媒之化學增幅光阻材料，因此PEB製程並非絕對需要。然而，藉由PEB可以促進金屬鹽生成金屬氧化物的反應。

【0044】

再者，藉由0.1~30質量%、較佳為0.1~5質量%、更較佳為2~3質量%的四甲基氫氧化銨(TMAH)、氫氧化膽鹼、四乙基氫氧化銨(TEAH)、四丙基氫氧化銨(TPAH)、四丁基氫氧化銨(TBAH)、氫氧化鈉(NaOH)、氫氧化鉀(KOH)所選出之鹼性水溶液進行顯影。除了上述鹼性物質以外，也可以進行含有0.1~30質量%之下述物質的鹼性水溶液的顯影：氨、甲基胺、乙基胺、丙基胺、正丁基胺、二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二正丁基胺、三甲基胺、三乙胺、三正丙基胺、三正丁基胺、聯胺、水合聯胺、甲基聯胺、二甲基聯胺、三甲基聯胺、四甲基聯胺、乙基聯胺、二乙基聯胺、丙基聯胺、丁基聯胺、苯基聯胺、苄基聯胺、苯乙基聯胺、環丙基聯胺、環戊基聯胺、環己基聯胺、乙二胺、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,2-二胺基-2-甲基丙烷、N-甲基乙二胺、N-乙基乙二胺、N-異丙基乙二胺、N-己基乙二胺、N-環己基乙二胺、N-辛基乙二胺、N-癸基乙二胺、N-十二基乙二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N'-二甲基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺、N,N'-二異丙基乙二胺、N,N,N'-三甲基乙二胺、二仲乙三胺、N-異丙基二仲乙三胺、N-(2-胺基乙基)-1,3-丙二胺、三仲乙四胺、N,N'-雙(3-胺基丙基)乙二胺、N,N'-雙(2-胺基乙基)-1,3-丙二胺、參(2-胺基乙基)胺、四仲乙五胺、五仲乙六胺、2-(2-胺基乙基)乙醇、N,N'-雙(羥乙基)乙二胺、N-(羥乙基)二仲乙三胺、N-(羥乙基)三仲乙四胺、哌嗪、1-(2-胺基乙基)哌嗪、4-(2-胺基乙基)嗎福林、聚乙烯亞胺、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,3-二胺基戊烷、1,5-二胺基戊烷、2,2-二甲基-1,3-丙二胺、己二胺、2-甲基-1,5-二胺基丙烷、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基辛烷、2,2,4-三甲基-1,6-

己二胺、2,4,4-三甲基-1,6-己二胺、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷、1,12-二胺基十二烷、N-甲基-1,3-丙二胺、N-乙基-1,3-丙二胺、N-異丙基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N'-二甲基-1,3-丙二胺、N,N'-二乙基-1,3-丙二胺、N,N'-二異丙基-1,3-丙二胺、N,N,N'-三甲基-1,3-丙二胺、2-丁基-2-乙基-1,5-戊二胺、N,N'-二甲基-1,6-己二胺、3,3'-二胺基-N-甲基二丙基胺、N-(3-胺基丙基)-1,3-丙二胺、亞精胺、雙(六亞甲基)三胺、N,N',N"-三甲基雙(六亞甲基)三胺、4-胺基甲基-1,8-辛二胺、N,N'-雙(3-胺基丙基)-1,3-丙二胺、精胺、4,4'-亞甲基雙(環己基胺)、1,2-二胺基環己烷、1,4-二胺基環己烷、1,3-環己烷雙(甲基胺)、1,4-環己烷雙(甲基胺)、1,2-雙(胺基乙氧基)乙烷、4,9-二氮雜-1,12-十二二胺、4,7,10-三氮雜-1,13-十三烷二胺、1,3-二胺基羥基丙烷、4,4'-亞甲基聯哌啶、4-(胺基甲基)哌啶、高哌嗪、3-胺基咯啶、4-胺基哌啶、3-(4-胺基丁基)哌啶、聚烯丙胺、1,8-二氮雜二環[5.4.0]-7-十一烯(DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮雜環壬烷、1,5,9-三甲基-1,5,9-三氮雜環十二烷、1,4,8,11-四甲基-1,4,8,11-四氮雜環十四烷、4,4'-三亞甲基雙(1-甲基哌啶)等。顯影時間為3秒~3分鐘，較佳為5秒~2分鐘，藉由浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴霧(spray)法等例行方法進行顯影，照射過光的部分不溶解於顯影液，未被曝光的部分則會溶解，而在基板上形成目的之負型的圖案。顯影後以純水淋洗，藉由旋轉乾燥將其乾燥而得到圖案。

【實施例】

【0045】

以下，顯示實施例及比較例以具體說明本發明，然而本發明並不限制於下述實施例。又，重量平均分子量(Mw)、數平均分子量(Mn)係顯示藉由GPC之聚苯乙烯換算值。

【0046】

[實施例1~28，比較例1~9]

在將作為界面活性劑之3M公司製造之氟系界面活性劑

201241556

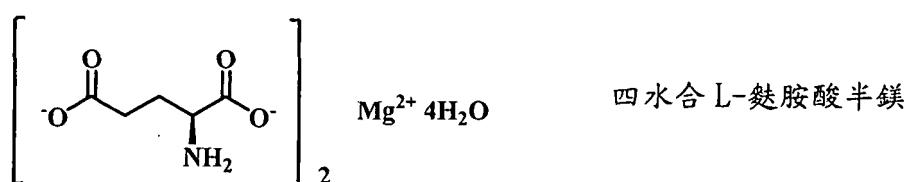
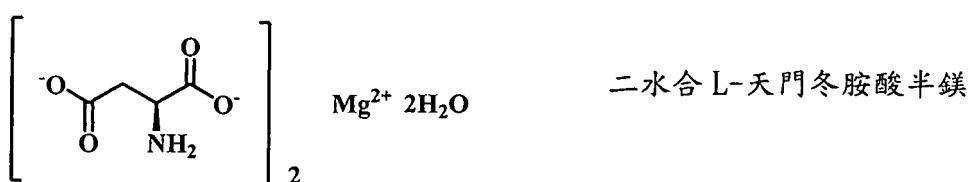
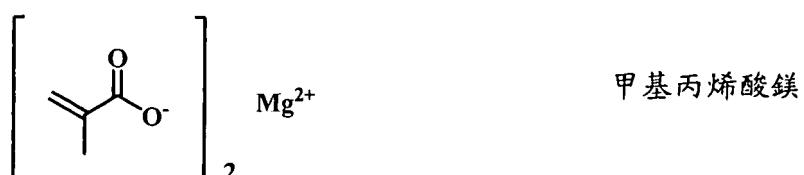
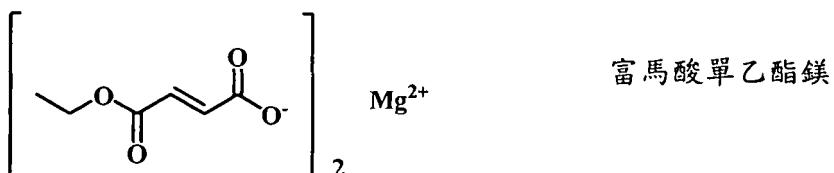
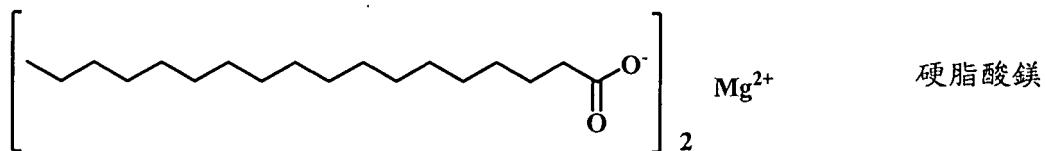
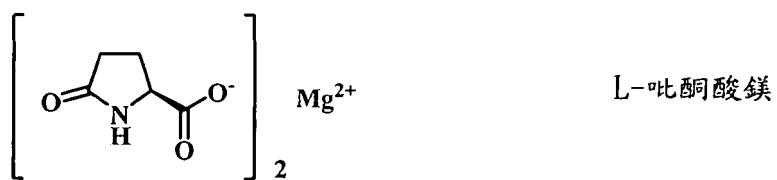
FC-4430 以 100ppm 溶解後之溶劑中，以表 1、2 所示之組成將以下所示之金屬之羧酸鹽及摻合樹脂溶解，將該溶液以 0.2 μm 尺寸的過濾器進行過濾，以製備負型光阻材料。

下表中之各組成係如下所示。

【0047】

【化 14】

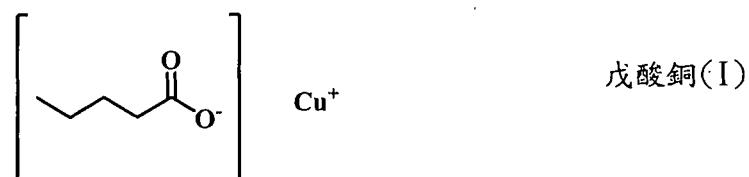
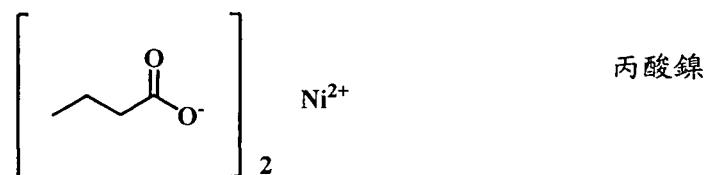
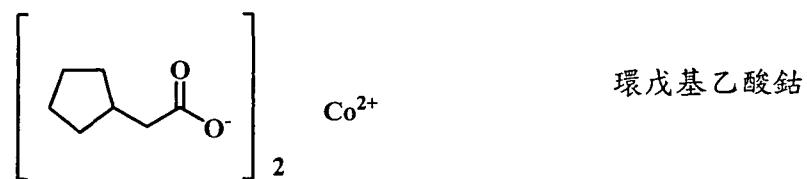
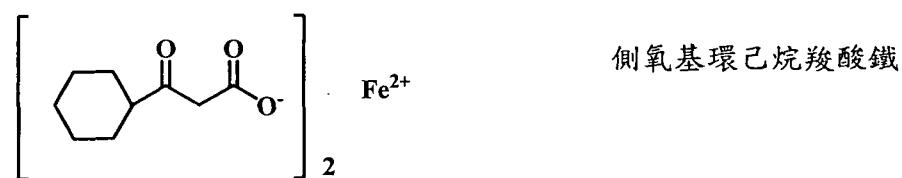
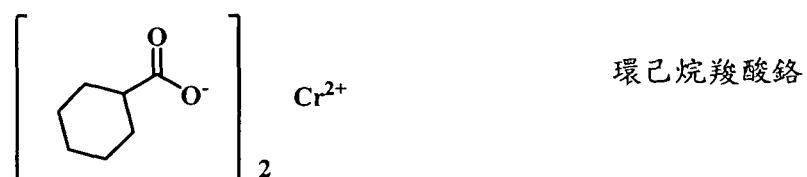
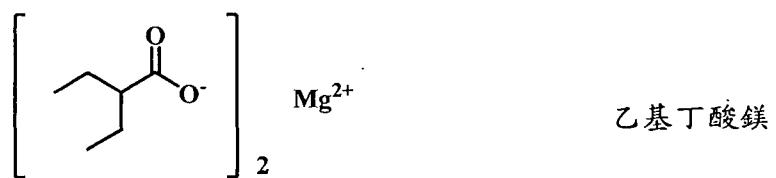
201241556



【0048】

【化 15】

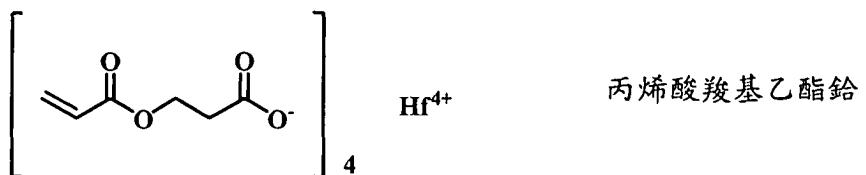
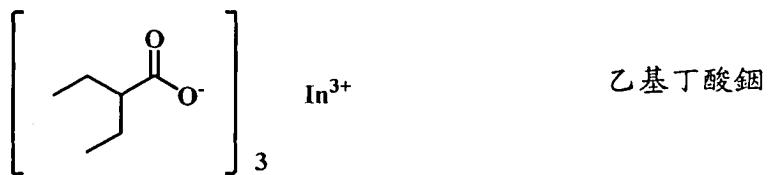
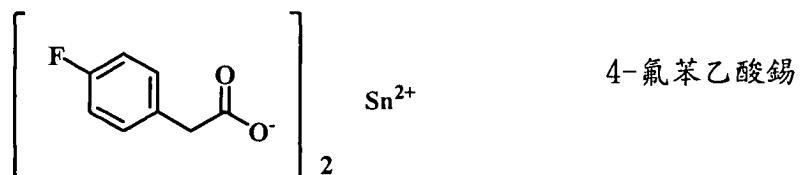
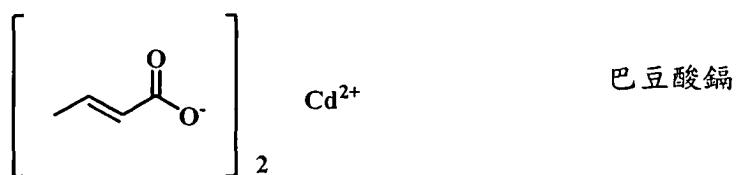
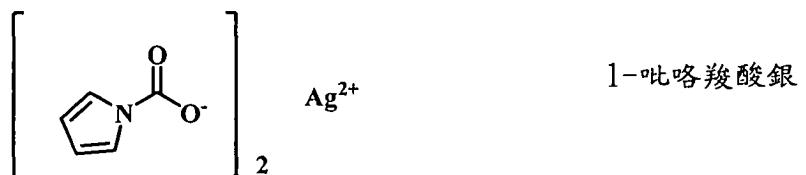
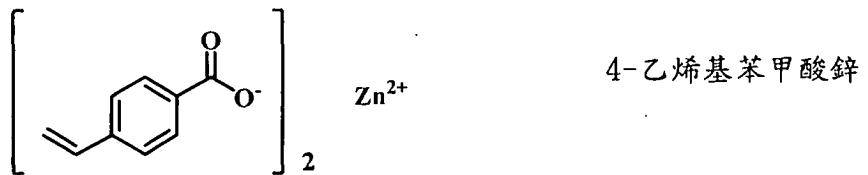
201241556



【0049】

【化 16】

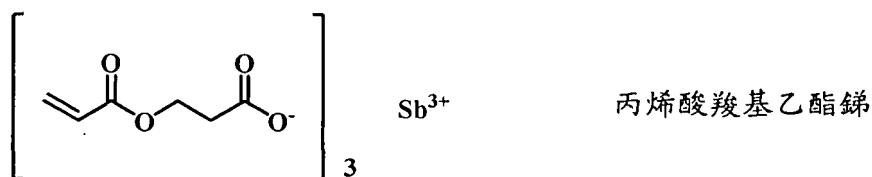
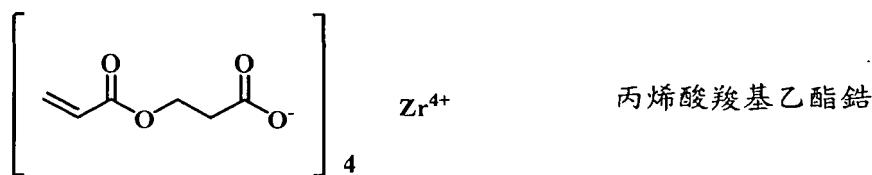
201241556



【0050】

【化 17】

201241556



【0051】

PGME：丙二醇單甲醚

PGEE：丙二醇單乙醚

PGPE：丙二醇單丙醚

PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

MEK：甲基乙基酮

氫倍半矽氧烷($M_w=4,000$ ， $M_w/M_n=1.48$)

【0052】

摻合聚合物 1：

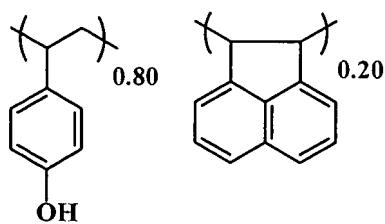
共聚合組成比(莫耳比)

重量平均分子量(M_w)= $4,600$

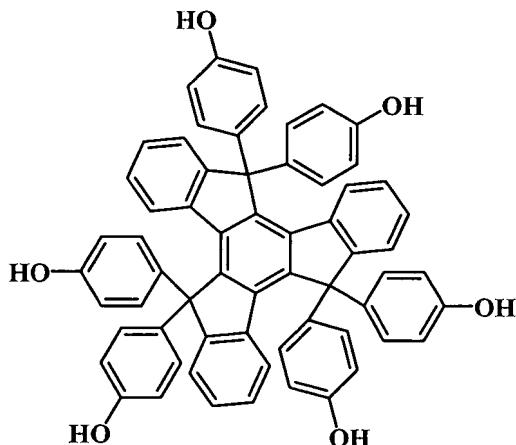
分子量分布(M_w/M_n)= 1.47

【化 18】

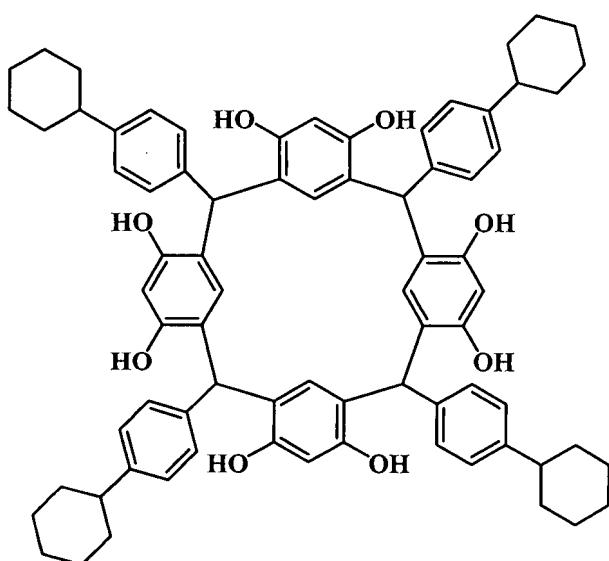
201241556



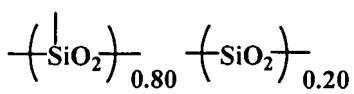
掺合聚合物 1



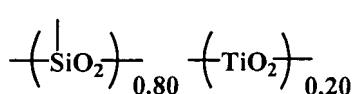
掺合酚樹脂 1



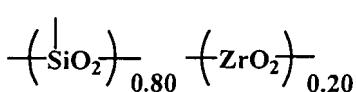
掺合酚樹脂 2



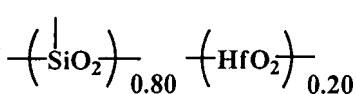
掺合倍半矽氧烷樹脂 1



掺合倍半矽氧烷-氧化鋂樹脂 1



掺合倍半矽氧烷-氧化鋯樹脂 1



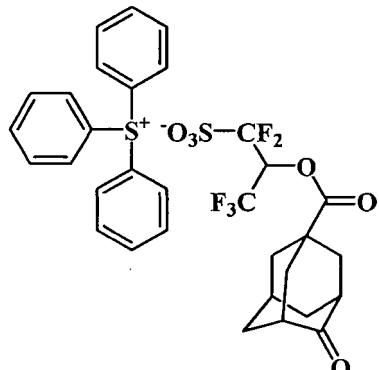
掺合倍半矽氧烷-氧化铪樹脂 1

201241556

【0053】

酸產生劑：PAG1(參照下述結構式)

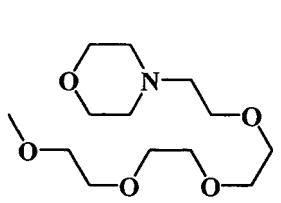
【化 19】



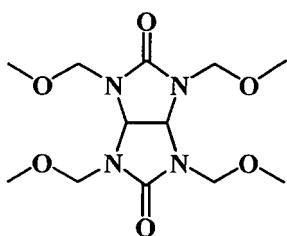
PAG1

鹼性化合物胺 1(參照下述結構式)、交聯劑(參照下述結構式)

【化 20】



胺 1



交聯劑

【0054】

[光阻塗佈評估]

將表 1、2 中所示之光阻材料塗佈於 8 吋晶圓上，以加熱板在 100°C 烘烤 60 秒，以使溶劑蒸發。在實施例 1~28 及比較例 1、2、3、5~9 中形成膜厚 40nm 的光阻膜，在比較例 4 中形成膜厚 60nm 的光阻膜。使用光學測定式膜厚計測定 8 吋晶圓表面內的膜厚，將膜厚之最大值減去最小值的值為 2nm 以下的情況視為 OK，超過 2nm 的情況視為 NG。將結果顯示於表 3 中。

【0055】

[電子束描繪評估]

在描繪評估中，以表 1、2 中所示之組成使之溶解的溶液，藉由 $0.2\mu\text{m}$ 尺寸之過濾器進行過濾以得到負型光阻材料，使用 Clean Track Mark 5(東京威力科創(股)製)將其旋轉塗佈於直徑 6 吋的經

六甲基二矽氮烷(HMDS)蒸氣底塗處理過的 Si 基板上，以加熱板在 110°C 預烘烤 60 秒，而在實施例 1~28 及比較例 5~9 中製作 40nm 的光阻膜。在比較例 4 中製作膜厚 60nm 的光阻膜。

使用日立製作所(股)製造之 HL-800D，以 HV 電壓 50keV 對其進行真空腔室內描繪。比較例 1、2、3 的光阻材料由於其塗佈後之膜厚均勻性差而認為其曝光評估之再現性差，故未進行曝光評估。

描繪後，立刻使用 Clean Track Mark 5(東京威力科創(股)製)以加熱板在表 1 中記載之溫度進行曝光後烘烤(PEB)60 秒，以 2.38 質量%的 TMAH 水溶液進行 20 秒浸置顯影，而得到負型的圖案。

得到的光阻圖案以下述方式進行評估。

使將 100nm 的線與間距以 1:1 解像之曝光量中之最小的尺寸為解像力，並以 SEM 測定 100nmLS 的邊緣粗糙度(LWR)。

將光阻組成與 EB 曝光中之敏感度、解像度的結果顯示於表 3 中。

【0056】

【表 1】

	金屬鹽(質量份)	溶劑(質量份)
實施例 光阻 1	L-呡酮酸鎂(30) 摻合聚合物 1(100)	PGEE(5,000)
實施例 光阻 2	硬脂酸鎂(30) 摻合聚合物 1(100)	PGPE(5,000)
實施例 光阻 3	水合 L-乳酸鎂(40) 摻合聚合物 1(100)	PGEE(5,000)
實施例 光阻 4	富馬酸單乙酯鎂(40) 摻合聚合物 1(100)	正丁醇(6,000)
實施例 光阻 5	甲基丙烯酸鎂(40) 摻合聚合物 1(100)	正丁醇(5,000) 2-甲基-1-丁醇(1,000)
實施例 光阻 6	二水合 L-天門冬氨酸半鎂(40) 摻合聚合物 1(100)	異丙醇(3,000) 水(2,000)
實施例 光阻 7	四水合 L-麴氨酸半鎂(40) 摻合聚合物 1(100)	異丙醇(3,000) 水(2,000)
實施例 光阻 8	乙基丁酸鎂(40) 摻合聚合物 1(100)	正丁醇(5,000) 烯丙醇(1,000)
實施例 光阻 9	環己烷羧酸鎂(40) 摻合聚合物 1(100)	正丁醇(5,000) 呋喃甲醇(1,000)
實施例 光阻 10	1-甲基咪唑-4-羧酸鎂(40) 摻合聚合物 1(100)	PGEE(4,000) 四氳呋喃甲醇(1,000)
實施例 光阻 11	側氧基環己烷羧酸鐵(40) 摻合聚合物 1(100)	PGME(4,000) 炔丙醇(1,000)
實施例 光阻 12	環戊基乙酸鈷(40) 摻合聚合物 1(100)	PGME(4,000) 乳酸乙酯(1,000)
實施例 光阻 13	丙酸鎳(40) 摻合聚合物 1(100)	PGEE(5,000)
實施例 光阻 14	戊酸銅(I)(40) 摻合聚合物 1(100)	PGEE(5,000)
實施例 光阻 15	4-乙烯基苯甲酸鋅(40) 摻合聚合物 1(100)	PGEE(5,000)
實施例 光阻 16	1-呡咯羧酸銀(40) 摻合聚合物 1(100)	PGEE(5,000)
實施例 光阻 17	巴豆酸錫(40) 摻合聚合物 1(100)	PGEE(5,000)
實施例 光阻 18	4-氟苯乙酸錫(40) 摻合聚合物 1(100)	PGEE(5,000)
實施例 光阻 19	乙基丁酸銅(40) 摻合聚合物 1(100)	PGEE(5,000)
實施例 光阻 20	丙烯酸羧基乙酯鉛(100)	正丁醇(6,000)
實施例 光阻 21	三甲基乙酸銨(30) 摻合酚樹脂 1(70)	PGEE(5,000)
實施例 光阻 22	三甲基乙酸銨(30) 摻合酚樹脂 2(70)	PGEE(5,000)
實施例 光阻 23	丙烯酸羧基乙酯鉛(50) 摻合倍半矽氧烷-氧化鈦樹脂 1(50)	PGEE(4,000) 水(1,000)
實施例 光阻 24	丙烯酸羧基乙酯鉛(50) 摻合倍半矽氧烷-氧化鋯樹脂 1(50)	PGEE(4,000) 水(1,000)
實施例 光阻 25	丙烯酸羧基乙酯鉛(50) 摻合倍半矽氧烷-氧化鉛樹脂 1(50)	PGEE(4,000) 水(1,000)
實施例 光阻 26	丙烯酸羧基乙酯鉛(50) 摻合倍半矽氧烷樹脂 1(50)	PGEE(4,000) 水(1,000)
實施例 光阻 27	丙烯酸羧基乙酯鋯(100)	正丁醇(6,000)
實施例 光阻 28	丙烯酸羧基乙酯鎂(100)	正丁醇(6,000)

201241556

【0057】

【表 2】

	金屬鹽/聚合物/酸產生劑/鹼性化合物/交聯劑 (質量份)	溶劑(質量份)
比較例 光阻 1	硬脂酸鎂(30) 摻合聚合物 1(100)	丙酮(6,000)
比較例 光阻 2	硬脂酸鎂(30) 摻合聚合物 1(100)	2-甲基乙醇(5,000)
比較例 光阻 3	硬脂酸鎂(30) 摻合聚合物 1(100)	二氯甲烷(5,000)
比較例 光阻 4	摻合聚合物 1(100)/PAG1(8)/ 胺 1(0.6)/交聯劑(8.0)	PGMEA(4,000)
比較例 光阻 5	氨基半砂氧烷(100)	MEK(7,000)
比較例 光阻 6	摻合氨基半砂氧烷樹脂 1(100)	PGEE(5,000)
比較例 光阻 7	摻合氨基半砂氧烷-氧化鈦樹脂 1(100)	PGEE(5,000)
比較例 光阻 8	摻合氨基半砂氧烷-氧化鋯樹脂 1(100)	PGEE(5,000)
比較例 光阻 9	摻合氨基半砂氧烷-氧化鉛樹脂 1(100)	PGEE(5,000)

【0058】

【表 3】

	光阻名	旋轉塗佈後之膜的均勻性	PEB 溫度 (°C)	敏感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (nm)	LWR (nm)
實施例 1	實施例光阻 1	OK	110	80	75	3.2
實施例 2	實施例光阻 2	OK	110	110	75	3.2
實施例 3	實施例光阻 3	OK	90	75	75	3.2
實施例 4	實施例光阻 4	OK	110	73	75	3.2
實施例 5	實施例光阻 5	OK	110	68	70	3.4
實施例 6	實施例光阻 6	OK	110	80	75	3.8
實施例 7	實施例光阻 7	OK	110	82	70	3.8
實施例 8	實施例光阻 8	OK	110	88	75	3.1
實施例 9	實施例光阻 9	OK	110	68	70	3.1
實施例 10	實施例光阻 10	OK	110	64	70	3.3
實施例 11	實施例光阻 11	OK	130	88	70	3.6
實施例 12	實施例光阻 12	OK	110	73	70	3.1
實施例 13	實施例光阻 13	OK	140	79	70	3.6
實施例 14	實施例光阻 14	OK	110	76	70	3.6
實施例 15	實施例光阻 15	OK	100	89	70	3.2
實施例 16	實施例光阻 16	OK	110	70	70	3.0
實施例 17	實施例光阻 17	OK	150	82	70	3.7
實施例 18	實施例光阻 18	OK	110	83	70	3.9
實施例 19	實施例光阻 19	OK	110	84	70	3.2
實施例 20	實施例光阻 20	OK	110	80	70	3.9
實施例 21	實施例光阻 21	OK	-	110	70	3.9
實施例 22	實施例光阻 22	OK	-	100	70	3.9
實施例 23	實施例光阻 23	OK	110	160	70	3.5
實施例 24	實施例光阻 24	OK	110	90	70	3.4
實施例 25	實施例光阻 25	OK	110	80	70	3.4
實施例 26	實施例光阻 26	OK	110	85	70	3.2
實施例 27	實施例光阻 27	OK	110	150	70	3.8
實施例 28	實施例光阻 28	OK	110	180	70	3.7
比較例 1	比較例光阻 1	NG	-	-	-	-
比較例 2	比較例光阻 2	NG	-	-	-	-
比較例 3	比較例光阻 3	NG	-	-	-	-
比較例 4	比較例光阻 4	OK	95	28.5	90	8.9
比較例 5	比較例光阻 5	OK	110	300	70	3.9
比較例 6	比較例光阻 6	OK	110	-	無法形成圖案	-
比較例 7	比較例光阻 7	OK	110	-	無法形成圖案	-
比較例 8	比較例光阻 8	OK	110	-	無法形成圖案	-
比較例 9	比較例光阻 9	OK	110	-	無法形成圖案	-



【0059】

從表 3 的結果可以理解：本發明之光阻材料具有充分的解像力與適度的敏感度，而且其邊緣粗糙度也充分地小。

另一方面，比較例的光阻材料的結果是：雖然具有充分的敏感度，但是邊緣粗糙度與本發明之光阻材料相比相當的大。

【0060】

亦即，只要是如本發明之光阻材料般，其特徵為包含由鎂、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鎬、銦、錫、錦、銘、鋯及鈴所選出之金屬之碳數 1~20 之 1~4 價之羧酸鹽；以及由水、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、三級丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、三級戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-2-丁醇、3-甲基-3-戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、1-庚醇、環己醇、辛醇、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、丙二醇、丁二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、丁二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、丁二醇單丙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單甲氧基甲醚、丙二醇單乙酸酯、二丙酮醇、烯丙醇、炔丙醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、3-甲基-1-丁炔-3-醇、呋喃甲醇、四氫呋喃甲醇、及環氧丙醇所選出之 1 種以上作為溶劑的光阻材料的話，由於其塗佈後的膜厚均勻性優異、為高解像度、高敏感度、而且線邊緣粗糙度也小，故可說是能夠非常有效地使用其作為超 LSI 用光阻材料、遮罩圖案形成材料等。

【0061】

此外，本發明並不限定於上述實施形態。上述實施形態僅為例示，具有與本發明之申請專利範圍所記載之技術思想實質相同的構成、發揮相同效果者，均包含於本發明之技術範圍內。

201241556

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

201241556

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： 101104425

※申請日： 101.2.10

※IPC 分類：

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

H01L 21/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

光阻材料及利用此光阻材料之圖案形成方法

RESIST COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

二、中文發明摘要：

本發明提供一種光阻材料，其包含：由鎂、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鎬、銦、錫、鎢、銘、鋯、及鈴所選出之金屬之碳數1~20之1~4價之羧酸鹽；與由水、醇類、酯類、醚類等所選出之1種以上作為溶劑。其解像性與邊緣粗糙度顯示良好的特性。因此，特別是可以作為超LSI製造用或者遮罩之微細圖案形成材料、EB、EUV曝光用之圖案形成材料之合適的負型光阻材料。

三、英文發明摘要：

A resist composition comprising a salt of a mono- to tetrafunctional carboxylic acid with a metal selected from magnesium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, silver, cadmium, indium, tin, antimony, cesium, zirconium, and hafnium, and a solvent is improved in film uniformity when coated, and exhibits a high resolution, high sensitivity, and minimal LER when processed by the EB or EUV lithography.

七、申請專利範圍：

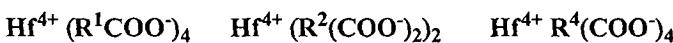
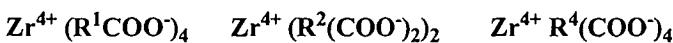
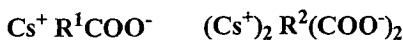
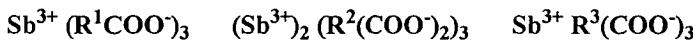
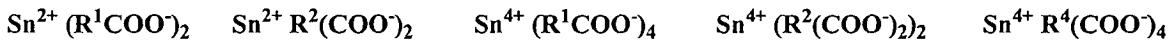
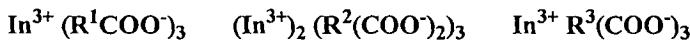
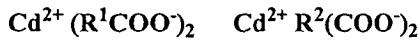
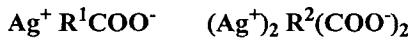
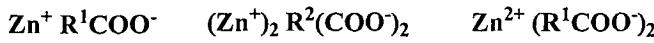
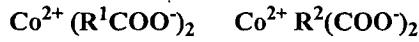
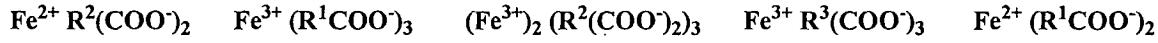
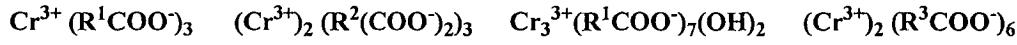
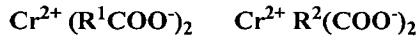
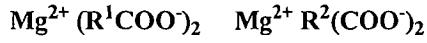
1. 一種光阻材料，其特徵為包含：

由鎂、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鎬、銦、錫、錦、鉻、鋯、及鎗所選出之金屬之碳數1~20之1~4價之羧酸鹽；及

由水、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、三級丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、三級戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-2-丁醇、3-甲基-3-戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、1-庚醇、環己醇、辛醇、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、丙二醇、丁二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、丁二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、丁二醇單丙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單甲氧基甲醚、丙二醇單乙酸酯、二丙酮醇、烯丙醇、炔丙醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、3-甲基-1-丁炔-3-醇、呋喃甲醇、四氫呋喃甲醇、及環氧丙醇所選出之1種以上作為溶劑。

2. 如申請專利範圍第1項之光阻材料，其中，由鎂、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銀、鎬、銦、錫、錦、鉻、鋯、及鎗所選出之金屬之碳數1~20之1~4價之羧酸鹽係由以下述通式所示之羧酸鹽所選出：

201241556



(式中， R^1 係相同或異種的氫原子、碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀的烷基、碳數 2~20 之烯基、碳數 2~20 之炔基、或碳數 6~20 之芳基，該等基團亦可具有羥基、醚基、酯基、氨基、醯胺基、磺酸酯基、鹵素原子、氟基、硝基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、硫醇基、硫醚基、硫酮基、或芳香族雜環； R^2 係單鍵、或者碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀的伸烷基、伸烯基、伸炔基、或碳數 6~20 之伸芳基，該等基團亦可具有羥基、醚基、酯基、氨基、醯胺基、磺酸酯基、鹵素原子、氟基、硝基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、硫醇基、硫醚基、硫酮基、或芳香族雜環； R^3 、 R^4 分別為將該 R^2 之伸烷基、伸芳基、伸烯基、或伸炔基之氫原子經 1 個或 2 個羧基取代者)。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之光阻材料，其含有：

如申請專利範圍第 1 或 2 項之金屬之羧酸鹽及溶劑；及

由藉由 GPC 之聚苯乙烯換算重量平均分子量為 200~20,000 之範圍的酚系樹脂、倍半矽氧烷系樹脂、氧化矽系樹脂、氧化鋯系樹脂、氧化鋅系樹脂、氧化鈦系樹脂、氧化鉻系樹脂所選出之 1 種以上之樹脂。

4.一種圖案形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之光阻材料塗佈於基板上之步驟；

在加熱處理後，以高能線進行曝光之步驟；及

利用顯影液進行顯影之步驟。

5.如申請專利範圍第 4 項之圖案形成方法，其中：

使用鹼性水作為顯影液進行顯影。

6.如申請專利範圍第 4 或 5 項之圖案形成方法，其中：

顯影液係由四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、氫氧化膽鹼、氫氧化鈉、及氫氧化鉀所選出之 1 種以上之水溶液。

7.如申請專利範圍第 4 至 6 項中任一項之圖案形成方法，其中：

在該以高能線進行曝光之步驟中，使用波長為 3~15nm 之真

201241556

空紫外線作為光源。

8.如申請專利範圍第4至6項中任一項之圖案形成方法，其中：

在該以高能線進行曝光之步驟中，使用加速電壓為1~150keV
之加速電壓電子束作為光源。

201241556

八、圖式：
無。

201241556

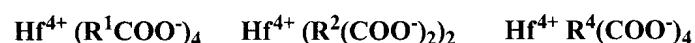
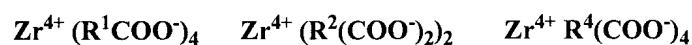
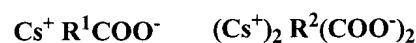
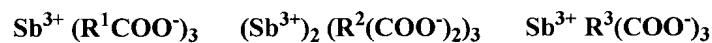
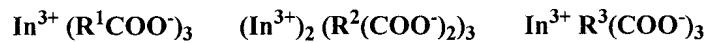
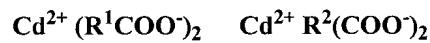
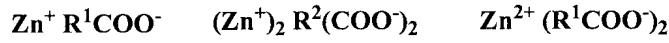
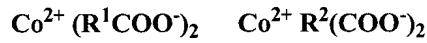
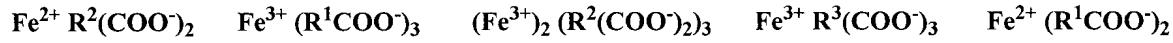
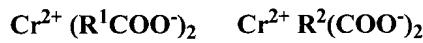
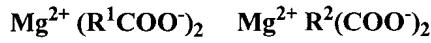
四、指定代表圖：

- (一)本案指定代表圖為：無。
- (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。

201241556

2012年6月6日修正替換頁
101104425 (無劃線版)



(式中， R^1 為相同或異種的氫原子、碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀的烷基、碳數 2~20 之烯基、碳數 2~20 之炔基、或碳數 6~20 之芳基，該等基團亦可具有羥基、醚基、酯基、氨基、醯胺基、磺酸酯基、鹵素原子、氰基、硝基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、硫醇基、硫醚基、硫酮基、或芳香族雜環； R^2 為單鍵、或者碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀的伸烷基、伸烯基、伸炔基、或碳數 6~20 之伸芳基，該等基團亦可具有羥基、醚基、酯基、氨基、醯胺基、磺酸酯基、鹵素原子、氰基、硝基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、硫醇基、硫醚基、硫酮基、或芳香族雜環； R^3 、 R^4 分別為將該 R^2 之伸烷基、伸芳基、伸烯基、或伸炔基之氫原子經 1 個或 2 個羧基取代者)。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之光阻材料，其含有：

如申請專利範圍第 1 或 2 項之金屬之羧酸鹽及溶劑；及

由藉由 GPC 之聚苯乙烯換算重量平均分子量為 200~20,000 之範圍的酚系樹脂、倍半矽氧烷系樹脂、氧化矽系樹脂、氧化鋯系樹脂、氧化鋅系樹脂、氧化鈦系樹脂、氧化鉻系樹脂所選出之 1 種以上之樹脂。

4.一種圖案形成方法，其特徵為包含以下步驟：

將如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之光阻材料塗佈於基板上之步驟；

在加熱處理後，以高能線進行曝光之步驟；及

利用顯影液進行顯影之步驟。

5.如申請專利範圍第 4 項之圖案形成方法，其中：

使用鹼性水作為顯影液進行顯影。

6.如申請專利範圍第 4 或 5 項之圖案形成方法，其中：

顯影液係由四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、氫氧化膽鹼、氫氧化鈉、及氫氧化鉀所選出之 1 種以上之水溶液。

7.如申請專利範圍第 4 或 5 項之圖案形成方法，其中：

在該以高能線進行曝光之步驟中，使用波長為 3~15nm 之真

空紫外線作為光源。

8.如申請專利範圍第4或5項之圖案形成方法，其中：

在該以高能線進行曝光之步驟中，使用加速電壓為1~150keV之加速電壓電子束作為光源。

O

O

201241556

2012年6月6日修正替換頁
101104425（無劃線版）

八、圖式：
無。