



(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 201602711 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 16 日

(21) 申請案號：104109603

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 25 日

(51) Int. Cl. : **G03F1/48 (2012.01)****H01L21/027 (2006.01)****H01L21/70 (2006.01)**

(30) 優先權：2014/03/25 英國

1405335.9

(71) 申請人：英國曼徹斯特大學 (英國) THE UNIVERSITY OF MANCHESTER (GB)

英國

(72) 發明人：路易斯 史考特 LEWIS, SCOTT (GB)；耶茲 史蒂芬 YEATES, STEPHEN (GB)；

溫培尼 理查 WINPENNY, RICHARD (GB)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：37 項 圖式數：13 共 121 頁

(54) 名稱

組合物

COMPOSITION

(57) 摘要

本發明係關於尤其經由電子束微影用於產生電子組件之抗蝕劑組合物。除慣常基礎聚合組份(抗蝕劑聚合物)外，本發明之抗蝕劑組合物中包括二次電子生成劑以促進二次電子生成。組份之此獨特組合以受控方式增加抗蝕劑之曝光敏感性，此有助於有效產生高解析度圖案化基板(且因而電子組件)，但寫入速度快得多。

The present invention relates to a resist composition, especially for use in the production of electronic components via electron beam lithography. In addition to the usual base polymeric component (resist polymer), a secondary electron generator is included in resist compositions of the invention in order to promote secondary electron generation. This unique combination of components increases the exposure sensitivity of resists in a controlled fashion which facilitates the effective production of high-resolution patterned substrates (and consequential electronic components), but at much higher write speeds.

指定代表圖：

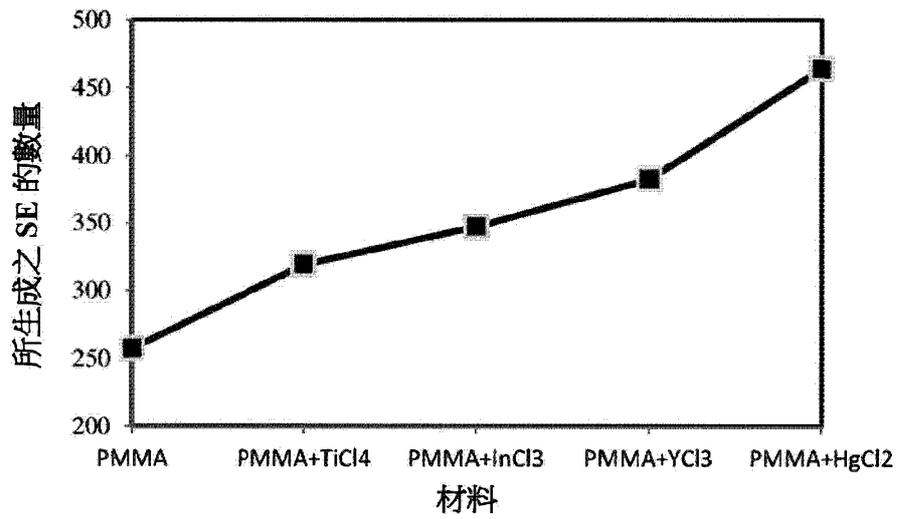


圖 2A

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

組合物

COMPOSITION

## 【技術領域】

本發明係關於組合物、尤其二次電子生成組合物(「SEG組合物」)，且具體而言係關於用於電子組件之產生(例如經由電子束微影)之抗蝕劑組合物。本發明亦提供製備抗蝕劑組合物之方法、經抗蝕劑塗覆之材料及其製備方法、經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料及其製備方法、圖案化基板及其製備方法、經電鍍基板及其製備方法、電子組件、及抗蝕劑組合物、經抗蝕劑塗覆之材料、經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料、圖案化基板或經電鍍基板之各種用途。

## 【先前技術】

出於熟悉此項技術者熟知之各種原因，電子工業中存在微型化積體電路之持續驅動力。借助光微影中之進步，半導體工業自微米級至奈米級之顯著發展成為可能，但現在幾乎已達到光學微影之物理解析度限值，因此約電子束進一步前進。然而，半導體工業之持續生長取決於提高矽基板上之積體電路之性能及降低成本。

在13.5 nm處之極紫外(EUV)微影之最近發展已能夠使得積體電路相當多的進一步縮小化/微型化，但巨大挑戰仍阻礙此技術在半導體工業中之完全執行。

電子束微影(電子束(e-beam)，EBL)由於其高解析度而被視為光學微影之潛在補充。然而，EBL係有名地慢製程，因為其基本上涉及用電子束緩慢寫入，而非如同光微影一樣簡單地藉助光罩將光阻劑曝

光於漫輻射。為產生積體電路所需之尺寸，電子束必須經引導並在抗蝕劑材料上之特定場所處保持特定時間量(「駐留時間」，通常為奈秒)，然後以期望圖案逐漸移動跨越抗蝕劑。決定解析度之「步長」(即，在EBL期間獲得電子束之各遞增步驟之大小)通常為約10 nm，此意味著對於45 cm大小之典型晶圓而言，總體EBL製程將極為拖延。

因此，本發明之一目的係解決先前技術之該等問題中之至少一者。

本發明之另一目的係提高電子束微影之寫入速度。

本發明之另一目的係降低微影所需之入射曝光輻射(無論係電子束還是另一形式之輻射)之強度。

本發明之另一目的係減少微影中所用材料(例如抗蝕劑塗層材料)之量。

另一目的係提高微影中之縱橫比。

另一目的係提高微影之解析度。

### 【發明內容】

本發明提供包含二次電子生成劑之組合物。因此，該組合物可稱為二次電子生成(SEG)組合物。本發明亦提供使用SEG組合物之各種方法以及藉由該等方法製備之產物。本發明之SEG組合物尤其可(例如)在製作電子組件或製作電子組件(例如積體電路)中所用之工具(例如光罩)中用作抗蝕劑組合物。

儘管本發明之SEG組合物在本文中通常稱為抗蝕劑組合物，但該等抗蝕劑組合物可視為SEG組合物之子組以及包括非抗蝕劑組合物之其他子組。因此，除非上下文另外指明，例如當該等組合物在上下文中特定提及其抗蝕行為，否則在本文中提及「抗蝕劑組合物」可適當地理解為一般提及「SEG組合物」(其可為抗蝕劑組合物或非抗蝕劑組合物)。

根據本發明之第一態樣，提供抗蝕劑組合物，其包含：

- (i) 基礎聚合物組份；及
- (ii) 二次電子生成劑。

根據本發明之第二態樣，提供抗蝕劑組合物，其包含：

- (i) 基礎聚合物組份；及
- (ii) 包含金屬化合物之二次電子生成劑，其中該金屬化合物包含原子序數( $Z$ )大於或等於21之金屬物質。

根據本發明之第三態樣，提供抗蝕劑組合物，其包含：

- (i) 基礎聚合物組份；及
- (ii) 二次電子生成劑，其包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於15之化合物(視情況其中 $Z_{eff}$ 不包括在100 kPa壓力下沸點小於或等於150 °C之任何溶劑合物)。

適宜地，「有效原子序數( $Z_{eff}$ )」係計算為：

$$Z_{eff} = \sum \alpha_i Z_i$$

其中 $Z_i$ 係化合物中第 $i$ 種元素之原子序數，且 $\alpha_i$ 係該第 $i$ 種元素佔化合物中所有原子之原子序數總和(即，化合物中質子之總數)之分數。

根據本發明之第四態樣，提供製備抗蝕劑組合物之方法，該方法包含將抗蝕劑組合物之個別組份、視情況在溶劑或載劑之存在下混合在一起。

根據本發明之第五態樣，提供經抗蝕劑塗覆之材料，其包含經本文所定義之抗蝕劑組合物塗層塗覆之基礎基板，其中該塗層係視情況經固化及/或乾燥塗層。

根據本發明之第六態樣，提供形成經抗蝕劑塗覆之材料之方法，其包含用本文所定義之抗蝕劑組合物塗層塗覆基礎基板，及視情況之後固化及/或乾燥該塗層。

根據本發明之第七態樣，提供經抗蝕劑塗覆之材料，其可藉由形成本文所定義之經抗蝕劑塗覆之材料之方法獲得、已藉由該方法獲得或直接藉由該方法獲得。

根據本發明之第八態樣，提供經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料，其包含本文所定義之經抗蝕劑塗覆之材料，其中該經抗蝕劑塗覆之材料之塗層的多個部分係顯影劑可溶性塗層部分，且塗層之多個部分係顯影劑不可溶性塗層部分。

根據本發明之第九態樣，提供製備經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料之方法(或曝光經抗蝕劑塗覆之材料之方法)，該方法包含將經抗蝕劑塗覆之材料之塗層的該(等)部分曝光於輻射；及視情況實施曝光後烘烤。適宜地，此曝光(及該可選的曝光後烘烤)產生先前所述之顯影劑溶解性質。

根據本發明之第十態樣，提供經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料，其可藉由如本文所定義之製備經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料之方法(或曝光經抗蝕劑塗覆之材料之方法)獲得、已藉由該方法獲得或直接藉由該方法獲得。

根據本發明之第十一態樣，提供圖案化基板，其包含經圖案層塗覆之基礎基板，其中：

該圖案層包含本文所定義與經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料有關之塗層之顯影劑不可溶性塗層部分(或源自其)(即，源自本發明抗蝕劑組合物之塗層部分)；

該圖案層包含延伸穿過該圖案層之凹槽(及適宜地凸脊)之陣列；  
且

該圖案層係視情況固化及/或乾燥之圖案層。

根據本發明之第十二態樣，提供製備圖案化基板之方法(或圖案化經抗蝕劑塗覆之材料之方法)，該方法包含：

(i) 製備如本文所定義之經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料(或曝光經抗蝕劑塗覆之材料)；

(ii) 使該經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料顯影以生成圖案層；及

(iii) 視情況固化及/或乾燥該圖案層；

其中：

該圖案層包含顯影劑不可溶性塗層部分，其適宜地係(或源自)本文所定義與經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料有關之塗層(即，源自本發明之抗蝕劑組合物之塗層部分)；

該圖案層包含延伸穿過該圖案層之凹槽(且適宜地凸脊)之陣列。

根據本發明之第十三態樣，提供圖案化基板，其可藉由如本文所定義之製備圖案化基板之方法(或圖案化經抗蝕劑塗覆之材料之方法)獲得、已藉由該方法獲得或直接藉由該方法獲得。

根據本發明之第十四態樣，提供包含經塗覆圖案層之基礎基板之經電鍍基板，其中：

該圖案層包含本文所定義與經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料有關之塗層之顯影劑不可溶性塗層部分(或源自其) (即，源自本發明之抗蝕劑組合物之塗層部分)；

該圖案層包含延伸穿過該圖案層之凹槽(且適宜地凸脊)之陣列；

該圖案層係視情況固化及/或乾燥之圖案層；

其中該圖案層之一些或所有凹槽(或視情況而是一些或所有凸脊)包含在其中(或視情況關於該等凸脊於其上)之電鍍材料。

根據本發明之第十五態樣，提供製備經電鍍基板之方法(或電鍍圖案化基板之方法)，該方法包含：

(i) 製備如本文所定義之圖案化基板(或圖案化經抗蝕劑塗覆之材料)；及

(ii) 在圖案化基板之圖案層之一些或所有凹槽內(或視情況而是

在一些或所有凸脊之上)沈積電鍍材料。

根據本發明之第十六態樣，提供經電鍍基板，其可藉由如本文所定義之製備經電鍍基板之方法(或電鍍圖案化基板之方法)獲得、已藉由該方法獲得或直接藉由該方法獲得。

根據本發明之第十七態樣，提供包含如本文所定義之經電鍍基板之電子組件，其中經電鍍基板之電鍍材料形成位於圖案層之凹槽內(或視情況而是在凸脊之上)之導電軌線陣列。

根據本發明之第十八態樣，提供如本文所定義之抗蝕劑組合物、經抗蝕劑塗覆之材料、經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料、圖案化基板或經電鍍基板用於生產電子組件之用途。

根據本發明之第十九態樣，提供如本文所定義之二次電子生成劑用於達成以下效應中之一或多者之用途：

- a)增加抗蝕劑組合物或其塗層之曝光敏感性；
- b)降低入射曝光輻射之強度；
- c)增加電子束曝光期間之寫入速度；
- d)降低抗蝕劑塗層厚度；
- e)增加解析度。

根據本發明之第二十態樣，提供如本文所定義之抗蝕劑組合物用於達成以下效應中之一或多者之用途：

- a)增加抗蝕劑組合物或其塗層之曝光敏感性；
- b)降低入射曝光輻射之強度；
- c)增加電子束曝光期間之寫入速度；
- d)降低抗蝕劑塗層厚度；
- e)增加蝕刻抗性；
- f)增加解析度。

如上文所解釋，除非上下文中另有說明，否則本文中對「抗蝕

劑組合物」之提及可視為對SEG組合物之提及。同樣，除非上下文中另有說明，否則本文所述關於或源自「抗蝕劑組合物」之任何產品或方法可視為關於或源自相應「SEG組合物」之產品或方法。因此，本文中對「抗蝕劑組合物之塗層」、「抗蝕劑塗層」、「經抗蝕劑塗覆之材料」及「經抗蝕劑塗覆之基板」之提及可適宜地且分別視為對「SEG組合物之塗層」(無論係抗蝕劑或非抗蝕劑組合物)、「SEG塗層」(無論係抗蝕劑或非抗蝕劑塗層)、「經SEG塗覆之材料」(無論係經抗蝕劑或未經抗蝕劑塗覆之材料)及經SEG塗覆之基板(無論係經抗蝕劑或未經抗蝕劑塗覆之基板)之提及。

此外，儘管SEG組合物(尤其在其被稱為「抗蝕劑組合物」之地方)及/或關於其及/或自其衍生之產品/方法在本文中可參照「基礎聚合組份」定義，但任一該參照可適當地視為對任一「基礎組份」之提及，無論係聚合物或其他形式(例如巨分子、錯合物等)。適宜地，基礎組份可用作二次電子生成劑之媒劑。適宜地，基礎組份在曝光於輻射時係敏感的及/或適宜地轉變，但在一些實施例中，基礎組份可在曝光於輻射時(實質上)不敏感及/或(實質上)不轉變。視情況，基礎組份可不一起存在。該基礎組份可適宜地為基礎聚合組份或非聚合基礎組份，或另外可不一起存在。

舉例而言，在本發明之一態樣中，提供二次電子生成(SEG)組合物，其包含：

二次電子生成劑(適宜地如本文所定義)；及

視情況基礎組份，其中該基礎組份可選自基礎聚合組份(或聚合基礎組份)及/或非聚合物基礎組份。

本發明任一態樣之特徵(包括可選、適宜且較佳特徵)在適當情況下亦可為特徵本發明任一其他態樣之特徵(包括可選、適宜且較佳特徵)。

**【圖式簡單說明】**

為更好地理解本發明並展示如何實施本發明之實施例，現以實施例方式參考附圖，其中：

圖1顯示以下各項內部之內部電子散射相互作用：(a)曝光於30 KeV加速電壓之PMMA；(b)加載有10%  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 且曝光於30 KeV加速電壓之PMMA膜；(c)加載有16%  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 且曝光於30 KeV加速電壓之PMMA膜；及(d)加載有23%  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 且曝光於30 KeV加速電壓之PMMA膜。一次電子、二次電子及反向散射電子分別以黑色及深色以及淺灰色指示。

圖2係顯示對於具有0重量%、10重量%、16重量%、23重量%、28重量%、33重量%、38及50重量%  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之濃度的各種100 nm厚基於PMMA之抗蝕劑膜，所生成之二次電子的數量隨加速電壓如何變化之線圖。

圖2A係在標準PMMA抗蝕劑膜及含有 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{YCl}_3$ 及 $\text{HgCl}_2$ 之基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑膜中所生成之二次電子之數量的線圖，其中抗蝕劑膜在每一情況中係100 nm厚。

圖3係顯示對於具有10重量%、16重量%、23重量%、28重量%、33重量%、38重量%及50重量%  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之濃度的各種100 nm厚基於PMMA之抗蝕劑膜， $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摻雜之抗蝕劑與純PMMA抗蝕劑之間之二次電子比率隨加速電壓之變化的線圖。

圖3A係顯示在30 KeV下在含有 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{YCl}_3$ 及 $\text{HgCl}_2$ 之100 nm厚基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑膜及純PMMA抗蝕劑膜之間之二次電子比率之線圖。

圖4係顯示對於各種100 nm厚基於PMMA之奈米複合物膜利用30 KeV恆定加速電壓 $\text{HAuCl}_4$ 摻雜之抗蝕劑與純PMMA抗蝕劑之間二次電子比率隨 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 濃度變化之線圖，如藉由蒙地卡羅模擬(Monte



Carlo Simulation) (適當地如此文獻中所呈現)所測定。

圖5顯示直接寫入厚度為100 nm之正型基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑中之經顯影40  $\mu\text{m}$ 正方形之光學顯微照片。a) PMMA、b)加載有10% (以重量計)  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之PMMA, c)加載有16%  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之PMMA, d)加載有23%  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之PMMA (每一方塊為40  $\mu\text{m}^2$ )使用30 KeV、50 pA及1.68 mS之線掃描時間曝光40  $\mu\text{m}$ 方塊。曝光時間5→20秒,其中遞增步長為1秒。所有抗蝕劑均在MIBK中顯影30秒。

圖5A顯示用於測試某些曝光清除劑量(exposure clearance dose)之預設計曝光圖案(於Elphy Quantum.軟體中生成)。

圖5B顯示以250 nm間距直接寫入於100 nm厚正型PMMA及基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑中之經顯影50 nm線(溝槽)之SEM顯微照片。a) 標準PMMA, 最佳劑量為724 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ; b) 加載有25%  $\text{TiCl}_4$ 之PMMA96K, 最佳劑量為644 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ; c) 加載有25%  $\text{InCl}_3$ 之PMMA96K, 最佳劑量為562 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ; d) 加載有25%  $\text{YCl}_3$ 之PMMA96K, 最佳劑量為484 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ; 及e) 加載有25%  $\text{HgCl}_3$ 之PMMA96K, 最佳劑量為382 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。所有試樣均利用比率為1:3之MIBK:IPA顯影。此利用如所解釋之可變電子束曝光劑量獲得典型灰階曲線。所有抗蝕劑材料均利用比率為1:3之MIBK及IPA顯影。

圖6顯示直接寫入於厚度為100 nm之負型基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑中之經顯影40 $\mu\text{m}$ 正方形之光學顯微照片。a) PMMA, b)加載有10% (以重量計)  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之PMMA, c)加載有16%  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之PMMA, d)加載有23%  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之PMMA (每一方塊為40 $\mu\text{m}^2$ )。使用30KeV、50pA及1.68mS之線掃描時間曝光40  $\mu\text{m}$ 方塊。曝光時間1→20秒,其中遞增步長為1秒。所有抗蝕劑均在MIBK中顯影30秒。

圖7係顯示在每一基於PMMA之奈米複合物材料中曝光時間隨 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 濃度如何變化之線圖。

圖8係顯示在每一基於PMMA之奈米複合物材料中曝光清除劑量隨 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 濃度如何變化之線圖。插圖：厚度為100 nm之PMMA。使用30KeV、50pA及1.68mS之線掃描時間曝光40  $\mu\text{m}$ 方塊。曝光時間10→60秒，其中遞增步長為5秒。

圖8A係顯示在30KeV下之曝光清除劑量隨基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑如何變化之線圖，即：無任何金屬化合物之PMMA及加載有25%  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{YCl}_3$ 及 $\text{HgCl}_2$ 之PMMA。

圖8B係顯示在30KeV下在100 nm厚膜中基於各別電子曝光清除劑量在基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑膜中所生成二次電子之數量與在PMMA膜中所生成二次電子之數量之比較(即，作為自圖8A生成之比率)之線圖。

圖9顯示步長參數之示意圖以證實其對近接效應之影響。

圖9A顯示PMMA奈米複合物抗蝕劑之散射軌跡圖。a) 標準PMMA<sub>96K</sub>，最佳劑量為724  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，b)加載有25%  $\text{TiCl}_4$ 之PMMA<sub>96K</sub>，最佳劑量為644  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，c) 加載有25%  $\text{InCl}_3$ 之PMMA<sub>96K</sub>，最佳劑量為562  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，d) 加載有25%  $\text{YCl}_3$ 之PMMA<sub>96K</sub>，最佳劑量為484  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，e) 加載有25%  $\text{HgCl}_3$ 之PMMA<sub>96K</sub>，最佳劑量為382  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

圖10係顯示對於具有試驗正型抗蝕劑(菱形)、試驗負型抗蝕劑(正方形)及蒙地卡羅模型之模擬結果(三角形)之各種100 nm厚基於PMMA之抗蝕劑膜 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摻雜之抗蝕劑與純PMMA抗蝕劑之間之寫入速度比率隨 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 濃度如何變化之線圖。

圖11係顯示在100 nm厚膜中在30 KeV下基於各別最佳電子曝光劑量在基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑膜中所生成二次電子之數量與在PMMA膜中所生成二次電子之數量之比較的線圖。

圖12係顯示在100 nm厚基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑膜(如圖9A中所定義)與純100 nm厚PMMA抗蝕劑膜內所生成二次電子之數量之比率之線圖，所有均在圖9A詳述之最佳曝光劑量下。

圖13係顯示100 nm厚基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑膜(如圖9A中所定義)與純100 nm厚PMMA抗蝕劑膜之間之兩個不同疊加比率之線圖；第一比率(灰色/中空正方形)係根據圖3A模型研究所生成二次電子之比率；第二比率(黑色實心正方形)係根據圖8B之試驗生成結果在30keV下寫入速度之比率；其中每一比率係根據圖9A涉及在最佳曝光劑量下之100 nm厚膜。

### 【實施方式】

#### 定義

在本文中，除非另外指明，否則術語「輻射」及「輻照」係指抗蝕劑組合物或其塗層曝光於引起抗蝕劑組合物中之物理或化學變化之輻射，以允許「顯影」。所討論之輻射可為任何適宜輻射。輻射最適宜地係電子束輻射(例如適用於電子束微影)或可見/紫外輻射(例如適用於光微影)。

在本文中，二次電子生成組合物(或SEG組合物)係尤其當曝光於適當輻射時能夠生成二次電子之組合物。SEG組合物可為抗蝕劑組合物或非抗蝕劑組合物。

在本文中，「二次電子生成劑」係在適宜地利用電離輻射輻照後釋放二次電子之組份。在具體實施例中，二次電子生成劑當曝光於電子束時釋放電子。

在本文中，化合物之「有效原子序數( $Z_{eff}$ )」係自化合物之原子組成物的加權求和獲得之平均原子序數。

儘管熟悉此項技術者將知道計算及/或量測 $Z_{eff}$ 之各種途徑(例如，F. W. Spiers, *Effective Atomic Number and Energy Absorption in*

*Tissues*, Br. J. radiol., 19, 52, 1946), 出於本發明之目的, 「有效原子序數( $Z_{eff}$ )」適宜地使用以下公式適宜地計算為簡單質量加權平均:

$$Z_{eff} = \sum \alpha_i Z_i$$

其中 $Z_i$ 係化合物中第 $i$ 種元素之原子序數, 且 $\alpha_i$ 係該第 $i$ 種元素佔化合物中所有原子之原子序數總和(即, 化合物中質子之總數)之分數。對於包含 $n$ 種元素之化合物而言, 該公式可另外表達為:

$$Z_{eff} = \alpha_1 Z_1 + \alpha_2 Z_2 + \dots (+\alpha_n Z_n)。$$

此類似於Spiers方程式(F. W. Spiers, *Effective Atomic Number and Energy Absorption in Tissues*, Br. J. radiol., 19, 52, 1946), 但沒有Spiers使用之指數。Spiers方程式闡述 $Z_{eff}$ 如下:

$$Z_{eff}^p = \sum \alpha_i Z_i^p$$

其中指數 $p$ 適宜地為約3 (例如 $p=2.94$ )。儘管在某些實施例中, 可使用 $Z_{eff}$ 之此Spiers定義(尤其 $p=2.94$ ), 且本文所揭示 $Z_{eff}$ 之任一較佳、可選且適宜值可同樣適用於Spiers定義, 較佳地將使用 $Z_{eff}$ 之上述簡單質量加權平均定義。

二次電子生成劑可適宜地為或包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於15之化合物(視情況當有效原子序數計算排除在100 kPa壓力下沸點小於或等於150°C之溶劑合物時)。舉例而言, 儘管當在計算中包括溶劑合物( $4 \times H_2O$ )時金屬化合物/錯合物 $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$  (氫四氯金酸鹽四水合物)之有效原子序數( $Z_{eff}$ )為40.76, 但當自計算中排除水(其沸點小於150°C)時 $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ 之有效原子序數( $Z_{eff}$ )為49.99, 此乃因:

- 首先, 由於水係在100 kPa壓力下沸點小於或等於150°C之溶劑合物(或水合物) (其沸點在100 kPa壓力下為150°C), 因此化合物之 $4H_2O$ 部分自計算排除;

- 因此,  $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ 之相關原子序數係:

$$Z_H = 1$$

$$Z_{Au} = 79$$

$$Z_{Cl} = 17$$

•  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中除 $4\text{H}_2\text{O}$ 外(即,  $\text{HAuCl}_4$ )之所有原子序數之總和係:

$$Z_H + Z_{Au} + (4 \times Z_{Cl}) = 1 + 79 + (4 \times 17) = 148$$

•  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之相關原子序數分數係:

$$\alpha_H = 1/148 = 0.00676$$

$$\alpha_{Au} = 79/148 = 0.53378$$

$$\alpha_{Cl} = (4 \times 17)/148 = 0.45946$$

• 使用方程式 $Z_{eff} = \alpha_H Z_H + \alpha_{Au} Z_{Au} + \alpha_{Cl} Z_{Cl}$ 計算之 $Z_{eff}$ 係:

$$Z_{eff} = (0.00676 \times 1) + (0.53378 \times 79) + (0.45946 \times 17)$$

$$Z_{eff} = 0.00676 + 42.168 + 7.81082 = 49.99$$

有機化合物之有效原子序數可以相同方式精確計算, 通常在該等情況下將不需要忽略溶劑合分子, 此乃因溶劑合分子更常見的與金屬錯合物締合。聚合物之有效原子序數亦可以相同方式計算, 但最簡單的僅對單體實施該等計算, 因為此獲得相同結果。因此, PMMA (或甲基丙烯酸甲酯)之 $Z_{eff}$ 係約為~5.85。共聚物之有效原子序數再次可以相同方式計算, 但此時應將各別單體之加權平均構建於方程式中。同樣, 儘管一般而言與本發明並不相關, 但化合物混合物或組合物之有效原子序數亦可藉由包括其各別組份之加權平均來計算。熟悉此項技術者較佳能夠計算所有化合物及組合物之有效原子序數( $Z_{eff}$ )。

在本文中, 在組合物之上下文中(即, SEG組合物、抗蝕劑組合物、非抗蝕劑組合物), 「基礎組份」係伴隨二次電子生成劑之組份。此一「基礎組份」可作為二次電子生成劑之媒劑及/或起另一功能, 例如在曝光於輻射(例如以使抗蝕劑組合物能夠發揮其功能)時經歷變化(例如溶解性)。當組合物係抗蝕劑組合物時, 基礎組份適宜地係聚

合組份。

在本文中，(抗蝕劑)組合物中之「基礎聚合組份」係曝光於相關輻射(例如電子束輻射、電離輻射、紫外輻射)時經歷變化之聚合組份(適宜地聚合樹脂)。

在本文中，術語「顯影劑不可溶性」意欲表示既定塗層部分在顯影劑中之溶解度相對低於相應「顯影劑可溶性」塗層部分。此並不排除「顯影劑不可溶性」塗層部分在顯影劑中具有部分或甚至完全溶解度之情形(若顯影時間足夠長)。如熟悉此項技術者所瞭解，塗層部分有差別地指定為「顯影劑可溶性」及「顯影劑不可溶性」，以指示塗層之各部分(例如輻射曝光部分)具有與塗層之其他部分(例如未輻射曝光部分)不同之溶解性質，且因此通常不同的化學性質。顯影劑之性質並不重要，此乃因此可端視意欲移除之塗層部分基於各別塗層部分之不同溶解性來明智地選擇。一般而言，術語「溶解度」如在顯影之上下文中所用係指動力學溶解度而非熱力學溶解度，此乃因溶解速度係關鍵，但如熟悉此項技術者所瞭解，熱力學溶解度可與動力學溶解度相關。

在本文中，所給出關於組份之任一參數(例如 $Z_{\text{eff}}$ 、密度、平均自由行程、散射截面、平均電離電位/阻擋本領、電子發射率)適宜地係關於該(等)化合物之(實質上)純或經分離形式而非於與其他組份之混合物(即，在組合物)中之該(等)化合物。下表說明與特定化合物相關之該等參數之實例性值：

材料	分子量(g/mol)	有效原子序數	密度(g/cm <sup>3</sup> )
PMMA	10.1 (*) 100.12	5.85	1.19
AlCl <sub>3</sub>	133.34	16.14	2.48
ScCl <sub>3</sub>	151.31	18.16	2.39
YCl <sub>3</sub>	195.26	26.53	2.67

LaCl <sub>3</sub>	371.37	38.11	3.84
HAuCl <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	409	40.76	2.89
HAuCl <sub>4</sub>	339.785	49.99	3.9
ErCl <sub>3</sub>	381.71	46.07	4.1
AuCl <sub>3</sub>	303.325	55	4.7

(\*) 針對PMMA所給出之分子量係單體重複單元之分子量，由於此係在蒙地卡羅模擬中所計及的，由於其係相關之單位晶胞，假定其在該模型內在物質空間之體積(在此情形中800 × 800 × 100 nm)內重複。

下表顯示所有彈性及非彈性散射截面之值以及其相關平均自由行程。所有值均係自本文所列之方程式2、3、4及7測定。

材料	彈性散射截面(cm/原子)	非彈性散射截面(cm/原子)	彈性平均自由行程(Å)	非彈性平均自由行程(Å)
PMMA	1.77E-18	1.25E-10	7986	33297
AlCl <sub>3</sub>	6.86E-18	5.98E-11	1306	7617
ScCl <sub>3</sub>	8.01E-18	6.04E-11	1317	7983
YCl <sub>3</sub>	1.32E-17	5.35E-11	923	6333
LaCl <sub>3</sub>	2.14E-17	4.67E-11	498	3847
HAuCl <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2.34E-17	7.34E-11	1015	8025
HAuCl <sub>4</sub>	3.07E-17	4.94E-11	473	4000
ErCl <sub>3</sub>	2.76E-19	4.31E-11	403	3319
AuCl <sub>3</sub>	3.46E-19	4.03E-11	311	7617

除非另外陳述，否則本文對「平均」值之任一提及意欲指平均值。

在本文中，除非另外指明，否則術語「重量份數」(pbw)當關於多種成份/組份使用時係指該等多種成份/組份之間之相對比率。儘管在許多實施例中，組合物內之個別組份的量可作為「wt%」值給出，在替代實施例中任一或所有該等wt%值可轉換為重量份數以定義多組

份組合物。如此係因為各組份之間之相對比率通常比其絕對濃度更為重要。當包含多種成份之組合物僅以重量份數闡述(即，以僅指示成份之相對比率)時，不需要規定該等成份之絕對量或濃度(無論係全部或個別地)，此乃因本發明之優點源於各別成份之相對比率而非其絕對量或濃度。然而，適宜地，抗蝕劑組合物包含合計至少1 wt%之所有規定成份(任何稀釋劑/溶劑除外)，適宜地至少5 wt%、適宜地至少10 wt%、適宜地至少15 wt%。適宜地，抗蝕劑組合物包含合計至多50 wt%之所有規定成份(任何稀釋劑/溶劑除外)，適宜地至多30 wt%，適宜地至多20 wt%。剩餘物(即，除稀釋劑/溶劑以外，抗蝕劑組合物並非由規定成份組成之其餘部分)可基本上由稀釋劑/溶劑組成。

在本文中，除非另外指明，否則組合物內任何既定組份之重量百分比(wt%)適宜地意指基於組合物之總重量該組份之重量百分比。

在本文中，術語「基本上由...組成」當用於闡述材料內既定成份之目的時適宜地意指材料包含至少70 wt%既定成份、更適宜地至少80 wt%、更適宜地至少90 wt%、更適宜地至少95 wt%且最適宜地至少99 wt%。

### **本發明之一般方法及優點**

本發明提供新穎抗蝕劑組合物，例如電子束抗蝕劑及光阻劑組合物(無論係正型或負型抗蝕劑)，其提供可在高精確度、高規格電子組件之製造中部署之經增強品質抗蝕劑圖案。本發明之新穎抗蝕劑組合物亦提供抗蝕劑之曝光及顯影之經改良方法。

在一些態樣中，抗蝕劑組合物內二次電子生成劑之審慎納入允許生成在抗蝕劑曝光期間充分利用之二次電子之生成(熟悉此項技術者歷史上試圖避免之事情)。並未將二次電子之生成視為問題並試圖消除其，本發明之一些抗蝕劑組合物審慎地包括二次電子生成劑以促

進二次電子生成。利用二次電子之能量以允許增加抗蝕劑組合物或其塗層之曝光敏感性；降低入射曝光輻射之能量及/或強度(其實質上降低一次輻射對抗蝕劑之損害)；增加電子束曝光期間之寫入速度；降低抗蝕劑塗層厚度；增加縱橫比；及/或增加抗蝕劑圖案化中之解析度。

本發明使熟悉此項技術者準備好審慎地選擇具有足夠二次電子生成潛力之適當二次電子生成劑用於任何具體抗蝕劑系統。本文中所提供之實例及數據連同經驗證預測模型提供本發明之寬適用性對一系列二次電子生成劑之高度可靠證實。通常，本發明之二次電子生成劑具有一或多種期望特徵(例如足夠 $Z$ 或 $Z_{eff}$ 、足夠密度、足夠「阻擋本領」/創新潛能、於託管溶劑(custody solvent)中之溶解性等)。

本發明之技術可適於與正型或負型抗蝕劑一起使用，此乃因一般而言，正性抗蝕劑可藉由此項技術熟知之技術(例如添加交聯劑)改性以產生負性抗蝕劑。

此外，本發明之技術可適於與各種形式之曝光輻射一起使用。本文所揭示之原理可廣泛地應用而使任何數量之抗蝕劑受益以獲得本文所列舉之優點。

## **SEG組合物**

本發明提供包含二次電子生成劑之SEG組合物。如上文所提及，除非上下文中另有說明，否則，本文對抗蝕劑組合物之任何提及更一般而言可視為對SEG組合物、或對SEG組合物之另一子組(例如非抗蝕劑組合物)之提及。除非特定語境指明矛盾，否則該SEG組合物可包含(或繼承)本文所定義與抗蝕劑組合物有關之組份、屬性、性質及/或應用中之任一者。最適宜地，SEG組合物可包含二次電子生成劑及基礎組份。

SEG組合物可適宜地為非抗蝕劑組合物。在上下文允許之情況下

(例如在既定組合物並未用於抗蝕劑之特定上下文中之情況中，例如 IC 製造及與其相關之微影技術)，此可包括闡述為「抗蝕劑組合物」之組合物。

在具體實施例中，SEG 組合物係抗蝕劑組合物。

### **抗蝕劑組合物**

本發明提供如本文所定義之抗蝕劑組合物。

抗蝕劑組合物可適宜地為負性抗蝕劑組合物或正性抗蝕劑組合物。一般而言，負性抗蝕劑組合物將進一步包含負性抗蝕劑(例如交聯劑)以適宜地促進負性抗蝕劑組合物或其塗層之輻射曝光部分的有效固化(例如適宜地以使輻射曝光部分(實質上)不溶於顯影介質中，即，顯影劑不可溶)。另一方面，正性抗蝕劑組合物適宜地缺少負性抗蝕劑，以適宜地使得正性抗蝕劑組合物或其塗層之輻射曝光部分(實質上)可溶於顯影介質中(即，顯影劑可溶)。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物係負性抗蝕劑組合物，適宜地其進一步包含交聯劑。適宜地，負性抗蝕劑組合物或其塗層之輻射曝光部分與其未輻射曝光部分(即，其係顯影劑可溶的)相比變得在顯影介質中相對不溶(即，顯影劑不可溶)。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物係正性抗蝕劑組合物，其適宜地(實質上)不含交聯劑，適宜地(實質上)不含關於負性抗蝕劑組合物所定義之任何交聯劑。適宜地，正性抗蝕劑組合物或其塗層之輻射曝光部分與其未輻射曝光部分(即，其係顯影劑不可溶)相比變得在顯影介質中相對可溶(即，顯影劑可溶的)。

抗蝕劑組合物可適宜地係電子束抗蝕劑組合物(即，「電子束抗蝕劑」)或光阻劑(即，可見/UV 抗蝕劑)組合物。一般而言，光阻劑組合物適宜地包含額外成份(例如光觸媒、光酸生成劑-參見下文)，其在曝光於電磁輻射(適宜地可見或 UV-輻射)時促進電子之產生或產生電

子。一般而言，電子束抗蝕劑組合物不需要該等額外成份，此乃因入射電子束將提供電子之一級源，其然後視情況在二次電子生成劑之存在下進一步擴增。

適宜地，抗蝕劑組合物(實質上)不含任何微粒物質。適宜地，抗蝕劑組合物(實質上)不含任何奈米粒子，尤其不含任何金屬(0)奈米粒子。

適宜地，抗蝕劑組合物(例如預塗層)包含溶劑。適宜地，抗蝕劑組合物包含介於20 wt%與99 wt%之間之溶劑、適宜地介於50 wt%與97 wt%之間、更適宜地介於80 wt%與95 wt%之間之溶劑。因此，抗蝕劑組合物適宜地包含介於1 wt%與80 wt%之間之非溶劑組份、適宜地介於3 wt%與50 wt%之間之非溶劑組份、更適宜地介於5與20 wt%之間之非溶劑組份。適宜地抗蝕劑組合物係溶液，適宜地其不含任何分散或懸浮微粒物質。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物包含：

- 20-95 pbw基礎聚合組份；及
- 20-95 pbw二次電子組份。

(此亦可表述為重量比為20-95:5-60之各別化合物，或者20:60至95:5)。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物包含：

- 30-100 pbw基礎聚合組份；及
- 5-60 pbw二次電子組份。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物包含：

- 50-100 pbw基礎聚合組份；及
- 5-50 pbw二次電子組份。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物包含：

- 70-100 pbw基礎聚合組份；及

- 10-30 pbw二次電子組份。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物包含：

- 50-75 pbw基礎聚合組份；及
- 5-30 pbw二次電子組份。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物包含：

- 50-75 pbw基礎聚合組份；及
- 50-75 pbw二次電子組份。

在抗蝕劑組合物係負性抗蝕劑組合物之情況中，抗蝕劑組合物適宜地相對於關於上述實施例中任一項所述之其他成份之pbw包含5-50 pbw交聯劑、更適宜地10-40 pbw、最適宜地20-30 pbw交聯劑。

### 基礎組份

如上文所提及，SEG組合物、及實際上任何抗蝕劑組合物或非抗蝕劑組合物可包含基礎組份。亦如上文所提及，除非上下文中另有說明，否則本文對基礎聚合組份之任何提及更一般而言可視為對基礎組份、或對基礎組份之另一子組(例如非聚合基礎組份)之提及。

除非上下文另外指明，否則基礎組份可包含(或繼承)本文所定義與基礎聚合組份有關之組份、屬性、性質及/或應用中之任一者。或者，在上下文允許之情況下(例如在既定組合物並未用於抗蝕劑之特定上下文中之情況中，或在既定組合物用於抗蝕劑之特定上下文中但並非必需包含性質上為嚴格聚合物之基礎組份)，該基礎組份可為非聚合的且因此不同於本文所定義之任何「聚合」基礎聚合組份。或者，基礎組份可(實質上)不存在，即，SEG組合物(無論係抗蝕劑組合物還是非抗蝕劑組合物)可(實質上)不含基礎組份。

SEG組合物適宜地包含二次電子生成劑及基礎組份。在具體實施例中，SEG組合物包含為或包含聚合物之基礎組份(即，本文所述之基礎聚合組份)。在另一實施例中，SEG組合物包含為或包含非聚合

物之基礎組份(例如大分子、錯合物、適宜載劑化合物或稀釋劑、較佳地固體稀釋劑)。

### 基礎聚合組份(或基礎組份)

基礎聚合組份適宜地係抗蝕劑材料(例如抗蝕劑聚合物)、且因此適宜地在曝光於相關輻射(例如為電子束或UV/可見光)時經歷轉變之輻射敏感材料。適宜地，經輻射曝光(且因此「轉變」)之基礎聚合組份具有不同於未經曝光(且因此「不轉變」)之基礎聚合組份之溶解性，適宜地使得基礎聚合組份之選擇性曝光提供溶解性差異，允許基礎聚合組份之曝光或未曝光部分(取決於抗蝕劑係正型或負型)之後續「顯影」及選擇性移除。

基礎聚合組份可為適宜基礎聚合組份。各種基礎聚合組份已為熟悉此項技術者已知用於抗蝕劑組合物，且可適宜地使用(因此視情況經調節)該等中之任一者，此取決於抗蝕劑組合物之期望性質。在具體實施例中，基礎聚合組份係電子束抗蝕劑基礎聚合組份。在另一實施例中，基礎聚合組份係光阻劑基礎聚合組份。

基礎聚合組份適宜地具有大於或等於 $0.8 \text{ g/cm}^3$ 、適宜地大於或等於 $0.9 \text{ g/cm}^3$ 、適宜地大於或等於 $0.95 \text{ g/cm}^3$ 、適宜地大於或等於 $1.0 \text{ g/cm}^3$ 之密度。基礎聚合組份適宜地具有小於或等於 $2 \text{ g/cm}^3$ 、適宜地小於或等於 $1.5 \text{ g/cm}^3$ 、適宜地小於或等於 $1.3 \text{ g/cm}^3$ 、適宜地小於或等於 $1.2 \text{ g/cm}^3$ 之密度。適宜地，基礎聚合組份具有低於二次電子生成劑、適宜地低至少 $1.0 \text{ g/cm}^3$ 、適宜地低至少 $2.0 \text{ g/cm}^3$ 之密度。

基礎聚合組份適宜地為或包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )小於或等於25之化合物。適宜地，此 $Z_{eff}$ 係小於或等於15、適宜地小於或等於10、適宜地小於或等於8。為根據本發明所用之適宜基礎聚合組份中之一者的PMMA具有5.85之 $Z_{eff}$ ，其係借助以下計算：

- 使用單體單元「甲基丙烯酸甲酯」( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ，此乃因才獲得與

其聚合物相同之 $Z_{eff}$ )，相關原子及原子序數係：

$$Z_C = 6$$

$$Z_H = 1$$

$$Z_O = 8$$

• 分子中所有原子序數之總和係：

$$(5 \times Z_C) + (8 \times Z_H) + (2 \times Z_O) = 30 + 8 + 16 = 54$$

$$\alpha_C = 30/54 = 0.556$$

$$\alpha_H = 8/54 = 0.148$$

$$\alpha_O = 16/54 = 0.296$$

• 使用方程式 $Z_{eff} = \alpha_C Z_C + \alpha_H Z_H + \alpha_O Z_O$ 計算之 $Z_{eff}$ 係：

$$Z_{eff} = (0.556 \times 6) + (0.148 \times 1) + (0.296 \times 8)$$

$$Z_{eff} = 3.336 + 0.148 + 2.368 = 5.85$$

適宜地基礎聚合組份可選自包括以下之群：

聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸1-萘基酯)、聚(1-乙炔基萘)、聚(2,6-萘伸乙炔基)、聚(2-氯苯乙炔)、聚(2,6-二氯苯乙炔)、聚(2-乙炔基噻吩)、聚(*N*-乙炔基鄰苯二甲醯亞胺)、聚(乙炔基苯基硫化物)、聚羥基苯乙炔或任一適宜混合物或其共聚物。

在具體實施例中，基礎聚合組份係聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)，其適宜地具有介於10千道爾頓至1500千道爾頓(kDalton, kDa)之間、適宜地介於50-1200之間、適宜地100-1100之重量平均分子量。適宜地，PMMA或任何其他適宜基礎聚合組份係與適當交聯劑(例如二新戊四醇五丙烯酸酯(DPEPA)或新戊四醇四丙烯酸酯(PET))聯合使用以適宜地形成特別有利的負性抗蝕劑組合物。

適宜地，基礎聚合組份構成抗蝕劑組合物之至少1 wt%、適宜地至少5 wt%、適宜地至少10 wt%、適宜地至多70 wt%、適宜地至多55 wt%。在一些實施例中，基礎組份(或基礎聚合組份)係(實質上)不存

在。在具體實施例中，基礎組份(或基礎聚合組份)構成組合物之不超過1 wt%、適宜地不超過0.5 wt%、適宜地不超過0.1 wt%、適宜地不超過0.01 wt%、適宜地不超過0.0001 wt %。

## 二次電子生成劑

二次電子生成劑適宜地當適宜地與一次電子(例如來自電子束、來自光觸媒、適宜地來自電子束)碰撞時、但在一些情形中一般而言曝光於一次輻射(例如無論電子、離子、或足夠能量之光子，例如能量 $>50$  eV之光子)時產生二次電子。

二次電子生成劑響應於曝光於一次輻射適宜地生成二次電子作為電離產物。一次輻射適宜地係電子束或電磁輻射。電磁輻射可適宜地為電離輻射(例如高UV，約13.4 nm)，且二次電子因此可為源於二次電子生成劑直接電離之光電子。或者，電磁輻射可適宜地為非電離輻射(例如低UV，約193 nm)，且二次電子可潛在地在自光酸生成劑中介生成一次電子、其之後與二次電子生成劑碰撞以促成二次電子之後間接生成。因此，光酸在本發明之上下文中不能視為二次電子生成劑。

二次電子生成劑及/或其化合物顯然獲得比基礎聚合組份多、適宜地至少2倍、適宜地至少3倍、適宜地至少4倍之二次電子(即，具有較高二次電子遺漏率(omission yield))。

二次電子一般而言「橫向」(適宜地與人射電子束成 $80^\circ$ )散射，由此擴展「寫入」效應，增加抗蝕劑之敏感性且由此降低一次輻射所需之「劑量」。

一般而言，一次電子當其穿過既定材料(例如抗蝕劑材料)時將經歷彈性及非彈性碰撞，且在途中當其與原子在其路徑中碰撞時損失能量。若發生以下，能量損失率增加：

- (a) 碰撞次數增加或平均自由行程降低；及/或

(b) 材料之「阻擋本領」增加。

碰撞次數可藉由增加既定材料之散射截面而增加。平均自由行程可藉由使用緻密材料來降低。「阻擋本領」可藉由使用具有較高「平均電離電位」之材料而增加(其中術語「平均電離電位」係根據Bethe方程式使用，且如藉由Bloch所估計：

$$I = (10\text{eV}) \times Z$$

其中I係平均電離電位且Z係材料中原子之原子序數。材料越有效地吸收一次電子之能量，將發生越多之電離事件且將產生越多之二次電子。因此，具有高密度及/或高「平均電離電位」(一般而言根據Bloch近似具有高原子序數)之二次電子生成劑尤其適用於本發明。

二次電子生成劑適宜地為或包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於15之化合物(其中視情況 $Z_{eff}$ 計算排除與該化合物相關聯之在100 kPa壓力下沸點小於或等於150°C之任何溶劑合物，適宜地沸點在該壓力下小於或等於120°C、適宜地在該壓力下 $\leq 105^\circ\text{C}$ 之任何溶劑合物)。適宜地，此 $Z_{eff}$ 係大於或等於18、適宜地大於或等於23、適宜地大於或等於25、適宜地大於或等於30、適宜地大於或等於32、適宜地大於或等於40。適宜地，此 $Z_{eff}$ 係小於或等於70、適宜地小於或等於66、適宜地小於或等於61、適宜地小於或等於60、適宜地小於或等於55。二次電子生成劑或其化合物適宜地具有高於基礎聚合組份、適宜地高至少10個單位、適宜地高至少20個單位、適宜地高至少30個單位之 $Z_{eff}$ 。

適宜地，二次電子生成劑為或包含分子量小於或等於500 g/mol之化合物。

二次電子生成劑適宜地為或包含金屬化合物。其不能為或包含元素金屬(即，金屬(0))。實際上，抗蝕劑組合物係適宜(實質上)不含任何金屬(0)。適宜地，金屬化合物之任何金屬物質係金屬離子。

對二次電子生成劑或其化合物之提及一般而言關於其預混合(即，在與抗蝕劑組合物之其他組份混合之前)形式(例如就相關金屬化合物中之任何陽離子-陰離子締合而言)，且適宜地亦係關於其預塗覆、預固化、預曝光、預顯影形式。熟悉此項技術者將瞭解，當與抗蝕劑組合物之其他組份混合時(及/或在塗覆、固化、曝光及/或顯影之後)，金屬化合物之任何相關陽離子及陰離子在一些實施例(但非全部)中可解離且可能與其他相對離子及/或配體締合。因此，對抗蝕劑組合物(或實際上其塗層、或經固化、曝光或顯影產物)之提及適宜地指示「藉由將相關化合物與抗蝕劑組合物之任何其他成份混合形成」(或源自)或「藉由使相關產物固化、曝光及/或顯影形成」之抗蝕劑組合物(或其塗層、或經固化、曝光或顯影產物)。熟悉此項技術者明瞭，使用標準技術以測定來自抗蝕劑組合物或其經塗覆、固化、曝光或顯影產物之輸入化合物。

二次電子生成劑之化合物適宜地具有高於基礎聚合組份之密度。二次電子生成劑之化合物之密度適宜地大於或等於 $1.7 \text{ g/cm}^3$ 、適宜地大於或等於 $2 \text{ g/cm}^3$ 、適宜地大於或等於 $2.5 \text{ g/cm}^3$ 、適宜地大於或等於 $3 \text{ g/cm}^3$ 、適宜地大於或等於 $4 \text{ g/cm}^3$ 、更適宜地大於或等於 $4.1 \text{ g/cm}^3$ 、適宜地大於或等於 $4.5 \text{ g/cm}^3$ 、更適宜地大於或等於 $4.7 \text{ g/cm}^3$ 、最適宜地大於或等於 $5 \text{ g/cm}^3$ 。二次電子生成劑之化合物之密度適宜地小於或等於 $9 \text{ g/cm}^3$ 、適宜地小於或等於 $8.5 \text{ g/cm}^3$ 、適宜地小於或等於 $8 \text{ g/cm}^3$ 。在具體實施例中，二次電子生成劑之化合物適宜地具有介於 $3.5 \text{ g/cm}^3$ 與 $8.3 \text{ g/cm}^3$ 之間之密度。適宜地，該密度比基礎聚合組份之密度高至少2倍、適宜地高至少3倍。

適宜地，二次電子生成劑之化合物具有 $\geq 200 \text{ eV}$ 、適宜地 $\geq 300 \text{ eV}$ 之平均電離電位(即，採用「阻擋本領」意義，適宜地如由此處及其他地方所述之熟知Bethe方程式及蒙地卡羅模型所提供)。

適宜地，化合物具有短平均自由行程( $\lambda$ )，即，連續電子碰撞間之距離短。適宜地，化合物具有比基礎聚合組份短之平均自由行程( $\lambda$ )。適宜地，二次電子生成劑之化合物具有小於或等於900 nm、適宜地小於或等於100 nm、適宜地小於或等於50 nm、適宜地小於或等於825 nm之彈性平均自由行程。適宜地二次電子生成劑之化合物具有小於或等於825 nm之非彈性平均自由行程。

適宜地，化合物具有高彈性散射截面( $\sigma$ )，即，碰撞之機會高。適宜地，化合物具有比基礎聚合組份高之彈性散射截面( $\sigma$ )。適宜地，二次電子生成劑之化合物之彈性散射截面( $\sigma$ )大於或等於 $7 \times 10^{-19}$  cm/原子、適宜地大於或等於 $1 \times 10^{-18}$ 、適宜地大於或等於 $2 \times 10^{-17}$ 、適宜地大於或等於 $4 \times 10^{-18}$ 、適宜地大於或等於 $7 \times 10^{-18}$ 。適宜地，基礎聚合組份(或其主要組份)之彈性散射截面( $\sigma$ )小於或等於 $1 \times 10^{-18}$  cm/原子、適宜地小於或等於 $7 \times 10^{-19}$  cm/原子。在具體實施例中，二次電子生成劑之化合物之彈性散射截面( $\sigma$ )大於或等於 $7 \times 10^{-19}$  cm/原子，而基礎聚合組份(或其主要組份)之彈性散射截面( $\sigma$ )小於或等於 $7 \times 10^{-19}$  cm/原子。在具體實施例中，二次電子生成劑之化合物之彈性散射截面( $\sigma$ )大於或等於 $2 \times 10^{-18}$  cm/原子，而基礎聚合組份(或其主要組份)之彈性散射截面( $\sigma$ )小於或等於 $7 \times 10^{-19}$  cm/原子。

關於任一上述參數(例如 $Z_{\text{eff}}$ 、密度、平均自由行程、散射截面、平均電離電位/阻擋本領、電子發射率)之任一、一些或所有定義可適宜地涉及除在100 kPa壓力下bp  $\leq 150^\circ\text{C}$ 、適宜地 $\leq 120^\circ\text{C}$ 、適宜地 $\leq 105^\circ\text{C}$ 之任何溶劑合物以外(例如除水合物以外)之化合物的形式。此係合理的，此乃因該等溶劑合物在處理期間可移除。

適宜地，二次電子生成劑之任何金屬化合物包含氧化態為+1或更高、適宜地+2或更高、適宜地+3或更高之金屬物質。適宜地，二次電子生成劑之任何金屬化合物包含氧化態為+4或更低之金屬物質。適

宜地，二次電子生成劑之任何金屬化合物包含氧化態為+3之金屬物質。

適宜地，二次電子生成劑之任何金屬化合物包含單一金屬物質或相反主要金屬物質(即，金屬物質構成總金屬物質之至少50 wt%、適宜地至少80 wt%、適宜地至少90 wt%、適宜地至少95wt%)。二次電子生成劑之該(等)金屬化合物的金屬物質或金屬離子(無論單一或主要)適宜地具有+1或更高、適宜地+2或更高、適宜地+3或更高之氧化態。二次電子生成劑之該(等)金屬化合物的金屬物質或金屬離子(無論單一或主要)適宜地具有+4或更低之氧化態。二次電子生成劑之該(等)金屬化合物的金屬物質或金屬離子(無論單一或主要)適宜地具有+3之氧化態。在實施例中，二次電子生成劑之該(等)金屬化合物的金屬物質或金屬離子具有+2之氧化態。

二次電子生成劑之任何金屬化合物適宜地包含原子序數(Z)大於或等於21之金屬物質(或單一或主要金屬物質) (即，銦或更重者)。二次電子生成劑之任何金屬化合物適宜地包含原子序數(Z)大於或等於22之金屬物質(或單一或主要金屬物質) (即，鈦或更重者)。二次電子生成劑之任何金屬化合物適宜地包含原子序數(Z)大於或等於39之金屬物質(或單一或主要金屬物質) (即，釷或更重者)。二次電子生成劑之任何金屬化合物適宜地包含原子序數(Z)大於或等於49之金屬物質(或單一或主要金屬物質) (即，銻或更重者)。二次電子生成劑之任何金屬化合物適宜地包含原子序數(Z)大於或等於57之金屬物質(或單一或主要金屬物質) (即，鏷或更重者)。二次電子生成劑之任何金屬化合物適宜地包含原子序數(Z)小於或等於82之唯一金屬物質(或單一或主要金屬物質) (即，鉛或更輕者)。二次電子生成劑之任何金屬化合物適宜地包含原子序數(Z)小於或等於80之唯一金屬物質(或單一或主要金屬物質) (即，汞或更輕者)。金屬化合物之金屬物質可適宜地為d

區、p區或f區金屬物質、或其混合物。適宜地，金屬化合物係非放射性的。

適宜地，二次電子生成劑為或包含金屬鹵化物或其錯合物(例如 $\text{HAuCl}_4$ )。適宜地，二次電子生成劑係金屬(I)、金屬(II)、金屬(III)、或金屬(IV)鹵化物、或其錯合物。適宜地，二次電子生成劑係金屬(III)鹵化物或金屬(I)鹵化物、或其錯合物。適宜地，二次電子生成劑係金屬氯化物、適宜地金屬(I)、金屬(II)、金屬(III)或金屬(IV)氯化物。適宜地，二次電子生成劑係金屬氯化物、適宜地金屬(I)或金屬(III)氯化物。

二次電子生成劑可為金屬(II)鹵化物(例如 $\text{HgCl}_2$ )或其錯合物。在具體實施例中，二次電子生成劑係金屬(II)氯化物。

二次電子生成劑可適宜地選自包括以下之群： $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{CrCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{YCl}_3$ 、 $\text{MoCl}_3$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{HfCl}_3$ 、 $\text{TaCl}_3$ 、 $\text{WCl}_3$ 、 $\text{OsCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{AuCl}$ 、 $\text{AuCl}_3$ 、 $\text{HAuCl}_4$ 、 $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{CeCl}_3$ 、 $\text{NdCl}_3$ 、 $\text{ErCl}_3$ 、 $\text{OsO}_4$ 或其任何適宜錯合物(包括任何適宜鹽或鹽錯合物)。在具體實施例中，金屬化合物係氯金酸、hydrogen chloroaurate,  $\text{HAuCl}_4$ )或其水合物( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )。在另一實施例中，金屬化合物係氯金酸鈉( $\text{NaAuCl}_4$ )或其水合物(例如 $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )。在具體實施例中，金屬化合物係二氯化汞。

在具體實施例中，二次電子生成劑係基於金之化合物(較佳包含金(III)物質之化合物)。在具體實施例中，二次電子生成劑係基於汞之化合物(較佳包含汞(II)物質之化合物)。在具體實施例中，二次電子生成劑係基於銻之化合物(較佳包含銻(III)物質之化合物)。在具體實施例中，二次電子生成劑係基於鉍之化合物(較佳包含鉍(III)物質之化合物)。在具體實施例中，二次電子生成劑係基於鈦之化合物(適



宜地包含鈦(IV)物質之化合物)。

二次電子生成劑適宜地係無水金屬化合物。適宜地，二次電子生成劑之金屬化合物的水含量小於或等於0.1 wt%、適宜地小於或等於0.05 wt%、適宜地小於或等於0.01 wt%、適宜地小於或等於0.001 wt%。據認為較高水含量可能由於密度效應而可對二次電子生成能力具有不利效應。然而，在一些實施例中，二次電子生成劑金屬化合物可為溶劑合物，例如水合物。

二次電子生成劑適宜地係非微粒、尤其在適宜地溶於溶劑內之抗蝕劑組合物內。二次電子生成劑適宜地可溶於抗蝕劑組合物中。此使得其均勻地分佈於最終施加之抗蝕劑塗層中，且可促進金屬-有機奈米複合物塗層形成。

上文所提及之任一金屬化合物可為其錯合物。

適宜地，二次電子生成劑構成抗蝕劑組合物之至少1 wt%、適宜地至少5 wt%、適宜地至少10 wt%、適宜地至多70 wt%、適宜地至多55 wt%。

二次電子生成劑可為單一化合物(或錯合物)或化合物之混合物(及/或錯合物)。本文對「二次電子生成劑」之提及可係指單一化合物，且其因此指定為二次電子生成劑。

二次電子生成劑可包括在現有抗蝕劑組合物內以提供本發明達成之移除。因此，適當改進可增強現有抗蝕劑技術。

## 交聯劑

交聯劑適宜地存在於任一負性抗蝕劑組合物、或衍生自其之塗層或圖案層。

交聯劑適宜地促進輻射曝光之後顯影劑不可溶性抗蝕劑之形成。儘管基礎聚合組份可在曝光於輻射時初始斷裂，但與交聯劑之後續反應可使基礎聚合組份重構成顯影劑不可溶性之轉變組份，而未曝

光基礎聚合組份可保持顯影劑可溶性。

可使用任何適宜地交聯劑，但最有利地，交聯劑係審慎地針對與輻射源及基礎聚合組份之最大相容性經選自。

在較佳實施例中，尤其當使用電子束輻射曝光時，交聯劑係二新戊四醇五丙烯酸酯(DPEPA)或新戊四醇四丙烯酸酯(PET)、或任何其他適宜可混溶多官能丙烯酸酯及/或其混合物。其他交聯劑包括環氧(SU8)，或若所用共聚物係(例如)聚羥基苯乙烯，則可採用適宜光酸生成劑以引起溶解性改變。

### 溶劑

可採用任何適宜溶劑系統作為抗蝕劑組合物之稀釋劑。溶劑可實際上為一或多種溶劑之組合。因此，除非另外指明，否則對溶劑之提及可視情況包括溶劑之混合物。適宜地，溶劑溶解抗蝕劑組合物之溶質組份的組合以由此形成溶液。適宜地，溶劑係以溶解其中非溶劑組份之組合以由此形成溶液之比例用於抗蝕劑組合物內。抗蝕劑組合物適宜地係溶液。

溶解程度可變化以適於系統，且將完全取決於成份之組合、任何溶解性約電子束及期望溶解程度(例如對於抗蝕劑之最佳澆鑄)。然而，適宜地，溶劑對基礎聚合組份之重量比係介於10:1與100:1之間。

適宜地，溶劑包括己烷、庚烷、戊烷、茴香醚、甲苯、二甲苯、正丙醇、異丙醇、丙酮、二氯甲烷、乙酸丁酯、四氫呋喃、二甲基甲醯胺、乙酸乙酯、二乙醚或其組合。在具體實施例中，尤其在正型抗蝕劑組合物中，溶劑包括適宜地重量比為1:1至1:100之丙酮及茴香醚。在具體實施例中，尤其在負型抗蝕劑中，溶劑包括適宜地重量比為1:1至1:100之異丙醇及茴香醚。

### 額外成份(例如對於光阻劑組合物)

在抗蝕劑組合物係光阻劑組合物(即，藉由光子(例如紫外光)活

化)之情形中，光阻劑材料適宜地包含曝光於相關光子時變為可溶(根據正型光阻劑)或曝光時不可溶(根據負型抗蝕劑)之光阻劑材料。適宜光阻劑材料已為此項技術熟知，且可包括基礎聚合組份(例如彼等本文所述者(例如聚羥基苯乙烯))，且適宜地亦包括光酸生成劑(其中之許多已為此項技術熟知)。光酸生成劑適宜地在曝光於引起化學反應(通常涉及電子之生成)之光子時產生光酸，此使得基礎聚合組份可溶於顯影劑。

舉例而言，正型光阻劑組合物可包括基礎聚合組份(例如，包含溶解抑制劑或者與其締和的有機聚合物)及光酸生成劑(一般而言，溶解抑制劑係控制二次電子行進之距離且光酸生成劑生成攻擊聚合物之二次電子或自由基或二者，因此其係個別實體)。溶解抑制劑適宜地係適宜地(實質上)不溶於顯影劑之延長聚合鏈。當被光子撞擊時，光酸生成劑產生光酸，其在曝光後烘烤PEB期間催化溶解抑制劑之熱去保護。此允許抗蝕劑隨後經顯影以溶解經曝光區域。該等系統代表正型光阻劑，但如此項技術中熟知，該等光阻劑可易於適合於提供負型抗蝕劑。

通常，在期間曝光使用光罩以允許選擇性曝光光阻劑塗層之某些區域。通常，光阻劑塗層將藉助光罩利用波長為193 nm及/或13.5 nm之紫外線(UV)輻射輻射以使光阻劑之曝光區域藉由在顯影階段中改變光阻劑之該等區域之溶解性而經歷化學轉變。此化學轉變通常涉及產生酸之光酸生成劑(PAG)，其然後與溶解抑制劑相互作用且進而生成實施鏈斷裂之電子。本發明之二次電子生成劑可擴增並促進此製程。因此，抗蝕劑組合物可為光阻劑組合物，其包含基礎聚合組份(視情況如本文所定義)、二次電子生成劑(適宜地如本文所定義)及適宜地以及光酸生成劑。

### 特定實施例

在具體實施例中，該SEG組合物包含：

(i) 二次電子生成劑，其包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於15之化合物(視情況其中 $Z_{eff}$ 排除在100 kPa壓力下沸點小於或等於150°C之任何溶劑合物)；及

(ii) 視情況基礎組份。

在具體實施例中，該SEG組合物包含：

(i) 二次電子生成劑，其包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於30且密度大於或等於2.5 g/cm<sup>3</sup>之化合物；及

(ii) 密度小於或等於2g/cm<sup>3</sup>之基礎組份。

在具體實施例中，該SEG組合物包含：

(iii) 20-95 pbw二次電子生成劑，其包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於30且密度大於或等於2.5 g/cm<sup>3</sup>之化合物；及

(iv) 25-95 pbw密度小於或等於2g/cm<sup>3</sup>之基礎組份。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物係電子束抗蝕劑組合物，其包含：

基礎聚合組份(適宜地PMMA)；

二次電子生成劑，其包含金屬化合物(適宜地金屬鹵化物或其錯合物)，其中該金屬化合物具有介於3.5 g/cm<sup>3</sup>與8.3 g/cm<sup>3</sup>之間之密度，且包含原子序數( $Z$ )大於或等於57之金屬物質；及

視情況交聯劑(適宜地二新戊四醇五丙烯酸酯(DPEPA)或新戊四醇四丙烯酸酯(PET))。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物包含：

(i) 基礎聚合物組份；及

(ii) 二次電子生成劑，其包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於25且密度大於或等於2 g/cm<sup>3</sup>之化合物；及

(iii) 視情況交聯劑(適宜地二新戊四醇五丙烯酸酯(DPEPA)或新

戊四醇四丙烯酸酯(PET))；

其中該二次電子生成劑可溶於抗蝕劑組合物中；

其中該二次電子生成劑之密度高於該基礎聚合組份；

其中該二次電子生成劑之 $Z_{eff}$ 高於該基礎聚合組份；

(視情況其中 $Z_{eff}$ 排除在100 kPa壓力下沸點小於或等於150°C之任何溶劑合物)。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物包含：

(i) 密度小於或等於2 g/cm<sup>3</sup>之基礎聚合組份；及

(ii) 二次電子生成劑，其包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於30且密度大於或等於2.5 g/cm<sup>3</sup>之化合物；及

(iii) 視情況交聯劑(適宜地二新戊四醇五丙烯酸酯(DPEPA)或新戊四醇四丙烯酸酯(PET))；

其中該二次電子生成劑可溶於抗蝕劑組合物中；

其中該二次電子生成劑之 $Z_{eff}$ 高於該基礎聚合組份；

(視情況其中密度及/或 $Z_{eff}$ 中之任一者或兩者排除在100 kPa壓力下沸點小於或等於150°C之任何溶劑合物)。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物包含：

(i) 有效原子序數( $Z_{eff}$ )小於或等於15且密度小於或等於2g/cm<sup>3</sup>之基礎聚合組份；及

(ii) 二次電子生成劑，其包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於30且密度大於或等於2.5 g/cm<sup>3</sup>之化合物；及

(iii) 視情況交聯劑(適宜地二新戊四醇五丙烯酸酯(DPEPA)或新戊四醇四丙烯酸酯(PET))；

其中該二次電子生成劑可溶於中抗蝕劑組合物且該抗蝕劑組合物係溶液；

(視情況其中密度及/或 $Z_{eff}$ 中之任一者或兩者排除在100 kPa壓力

下沸點小於或等於150°C之任何溶劑合物)。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物包含：

(i) 有效原子序數( $Z_{eff}$ )小於或等於15且密度小於或等於2g/cm<sup>3</sup>之基礎聚合組份；及

(ii) 二次電子生成劑，其包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於30且密度大於或等於2.5 g/cm<sup>3</sup>之化合物；及

(iii) 視情況交聯劑(適宜地二新戊四醇五丙烯酸酯(DPEPA)或新戊四醇四丙烯酸酯(PET))；

其中該二次電子生成劑可溶於中抗蝕劑組合物且該抗蝕劑組合物係溶液；

其中二次電子生成劑之化合物具有大於或等於200eV之平均電離電位；

其中二次電子生成劑之化合物具有低於基礎聚合組份之平均自由行程( $\lambda$ )；

其中二次電子生成劑之化合物具有比基礎聚合組份高之散射截面( $\sigma$ )；

(視情況其中密度、 $Z_{eff}$ 、平均電離電位、平均自由行程( $\lambda$ )及/或散射截面( $\sigma$ )中之任一、一些或所有排除在100 kPa壓力下沸點小於或等於150°C之任何溶劑合物)。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物包含：

(i) 基礎聚合組份，其選自包括以下之群：聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸1-萘基酯)、聚(1-乙烯基萘)、聚(2,6-萘伸乙烯基)、聚(2-氯苯乙烯)、聚(2,6-二氯苯乙烯)、聚(2-乙烯基噻吩)、聚(*N*-乙烯基鄰苯二甲醯亞胺)、聚(乙烯基苯基硫化物)(適宜地分子量介於500千道爾頓(kDa)至1500 kDa之間之PMMA)；及

(ii) 二次電子生成劑，其包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於40

且密度大於或等於 $2 \text{ g/cm}^3$ 之金屬化合物；及

(iii) 視情況交聯劑(適宜地二新戊四醇五丙烯酸酯(DPEPA)或新戊四醇四丙烯酸酯(PET))；

其中該抗蝕劑組合物係溶液；

(視情況其中密度及/或 $Z_{eff}$ 中之任一者或兩者排除在100 kPa壓力下沸點小於或等於 $150^\circ\text{C}$ 之任何溶劑合物)。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物包含：

(i) 基礎聚合組份，其選自包括以下之群：聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸1-萘基酯)、聚(1-乙烯基萘)、聚(2,6-萘伸乙烯基)、聚(2-氯苯乙烯)、聚(2,6-二氯苯乙烯)、聚(2-乙烯基噻吩)、聚(*N*-乙烯基鄰苯二甲醯亞胺)、聚(乙烯基苯基硫化物)(適宜地分子量介於500千道爾頓(kDa)至1500 kDa之間之PMMA)；及

(ii) 二次電子生成劑，其包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於40，密度大於或等於 $2 \text{ g/cm}^3$ ，且包含原子序數( $Z$ )大於或等於21之金屬物質之金屬化合物；及

(iii) 視情況交聯劑(適宜地二新戊四醇五丙烯酸酯(DPEPA)或新戊四醇四丙烯酸酯(PET))；

其中該抗蝕劑組合物係溶液；

(視情況其中密度及/或 $Z_{eff}$ 中之任一者或兩者排除在100 kPa壓力下沸點小於或等於 $150^\circ\text{C}$ 之任何溶劑合物)。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物包含：

(i) 20-95 pbw基礎聚合組份，其選自包括以下之群：聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸1-萘基酯)、聚(1-乙烯基萘)、聚(2,6-萘伸乙烯基)、聚(2-氯苯乙烯)、聚(2,6-二氯苯乙烯)、聚(2-乙烯基噻吩)、聚(*N*-乙烯基鄰苯二甲醯亞胺)、聚(乙烯基苯基硫化物)(適宜地分子量介於500千道爾頓(kDa)至1500 kDa之間之PMMA)；及

(ii) 20-95 pbw 二次電子生成劑，其包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於40，密度大於或等於2 g/cm<sup>3</sup>，且包含原子序數( $Z$ )大於或等於39但小於或等於82之金屬物質之金屬化合物；及

(iii) 視情況 5-30 pbw 交聯劑(適宜地二新戊四醇五丙烯酸酯(DPEPA)或新戊四醇四丙烯酸酯(PET))；

其中該抗蝕劑組合物係包含介於20 wt%與99 wt% 之間之溶劑的溶液；

(視情況其中密度及/或 $Z_{eff}$ 中之任一者或兩者排除在100 kPa壓力下沸點小於或等於150°C之任何溶劑合物)。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物包含：

(i) 基礎聚合組份，其選自包括以下之群：聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸1-萘基酯)、聚(1-乙炔基萘)、聚(2,6-萘伸乙炔基)、聚(2-氯苯乙炔)、聚(2,6-二氯苯乙炔)、聚(2-乙炔基噻吩)、聚(*N*-乙炔基鄰苯二甲醯亞胺)、聚(乙炔基苯基硫化物)或其任一適宜混合物；及

(ii) 選自包括以下之群之化合物：AlCl<sub>3</sub>、TiCl<sub>3</sub>、CrCl<sub>3</sub>、GaCl<sub>3</sub>、MoCl<sub>3</sub>、AgCl、InCl<sub>3</sub>、SbCl<sub>3</sub>、HfCl<sub>3</sub>、TaCl<sub>3</sub>、WCl<sub>3</sub>、OsCl<sub>3</sub>、IrCl<sub>3</sub>、AuCl、AuCl<sub>3</sub>、HAuCl<sub>4</sub>、CeCl<sub>3</sub>、NdCl<sub>3</sub>、ErCl<sub>3</sub>、OsO<sub>4</sub>或其任何適宜錯合物(視情況其溶劑合物)；及

(iii) 視情況交聯劑(適宜地二新戊四醇五丙烯酸酯(DPEPA)或新戊四醇四丙烯酸酯(PET))。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物包含：

(i) 聚(甲基丙烯酸甲酯)；及

(ii) 氯金酸或其水合物(例如HAuCl<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O)；及

(iii) 視情況交聯劑(適宜地二新戊四醇五丙烯酸酯(DPEPA)或新戊四醇四丙烯酸酯(PET))。

在具體實施例中，抗蝕劑組合物包含：

- (i) 20-95 pbw聚(甲基丙烯酸甲酯)；及
- (ii) 20-95 pbw氯金酸或其水合物(例如 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )；及
- (iii) 視情況5-30 pbw交聯劑(適宜地二新戊四醇五丙烯酸酯(DPEPA)或新戊四醇四丙烯酸酯(PET))。

關於上述參數(例如 $Z_{\text{eff}}$ 、密度、平均自由行程、散射截面、平均電離電位/阻擋本領)之定義可適宜地與化合物之形式有關，該等化合物排除在100 kPa壓力下 $\text{bp} \leq 150^\circ\text{C}$ 、適宜地 $\leq 120^\circ\text{C}$ 、適宜地 $\leq 105^\circ\text{C}$ 之任何溶劑合物(例如，排除水合物)。

### 經SEG塗覆之材料

本發明提供適宜地如本文所定義之經SEG塗覆之材料及形成經SEG塗覆之材料之方法(儘管有時係關於經抗蝕劑塗覆之材料，其可視為用於經SEG塗覆之材料之定義)。

如上文所提及，除非上下文中另有說明，否則本文經抗蝕劑塗覆之材料之任何提及更一般而言可視為對經SEG塗覆之材料或對經SEG塗覆之材料之另一子組(例如未經抗蝕劑塗覆之材料)之提及。除非特定語境指明矛盾，否則經SEG塗覆之材料可包含(或繼承)本文關於經抗蝕劑塗覆之材料所定義之組份、屬性、性質及/或應用中之任一者。

經SEG塗覆之材料適宜地包含塗覆有SEG組合物之塗層之基礎基板，其中該塗層係視情況固化及/或乾燥之塗層。

形成經SEG塗覆之材料之方法適宜地包含：用SEG組合物之塗層塗覆基礎基板，及視情況之後固化及/或乾燥該塗層。經SEG塗覆之材料可藉由形成如本文所定義之經SEG塗覆之材料之方法獲得、已藉由該方法獲得或直接藉由該方法獲得。

塗層自身可為內塗層(例如其中SEG組合物在塗覆期間滲透於基

礎基板之內部孔中)及/或外塗層(例如其中SEG組合物塗覆基礎基板之外部或曝光表面)。在具體實施例中，該塗層包含外塗層。

經SEG塗覆之材料可適宜地為未經抗蝕劑塗覆之材料。在具體實施例中，經SEG塗覆之材料係經抗蝕劑塗覆之材料。

### **經抗蝕劑塗覆之材料**

本發明提供經抗蝕劑塗覆之材料、及形成經抗蝕劑塗覆之材料之方法，如本文所定義。

經抗蝕劑塗覆之材料之基礎基板可為任何適宜基板。在具體實施例中，基礎基板係電子組件基板。適宜電子組件基板可包括包含矽(例如矽晶圓)、銅、鉻、鐵、鋁或玻璃或為(實質上)由其製作之基板。基礎基板自身可包含表面塗層，例如作為施加至抗蝕劑塗層之底塗層。在具體實施例中，基礎基板係矽基板。

經抗蝕劑塗覆之材料適宜地涉及用如本文所定義之抗蝕劑組合物塗覆基礎基板，及視情況之後固化及/或乾燥該塗層，以在基礎基板上形成抗蝕劑組合物之塗層。

塗覆基礎基板(其適宜地涉及將抗蝕劑組合物施加至基礎基板之表面)可藉由熟悉此項技術者熟知之許多方法實施。在具體實施例中，抗蝕劑組合物係經由旋塗(例如使用旋塗器)施加至基礎基板，適宜地以藉此形成抗蝕劑旋塗之基礎基板。

在用抗蝕劑組合物塗覆基礎基板之後，塗層可經固化及/或乾燥。適宜地，將塗層在適宜在基礎基板上形成抗蝕劑膜之一定溫度及壓力下乾燥一定時間。溫度(及壓力，尤其在使用減壓之情形中)可針對抗蝕劑組合物之具體溶劑的相容性經選擇(例如以氣化溶劑)。在具體實施例中，將塗層(或經塗覆基礎基板)在大氣壓(大約1巴(Bar))及介於60°C與200°C之間(更適宜地介於80°C與180°C之間)之溫度下烘烤介於30秒與5分鐘之間(適宜地介於90秒與150秒之間、適宜地大約120

秒)。適宜地，該固化/乾燥可移除抗蝕劑組合物中存在之一些、大多數或所有溶劑。在二次電子生成劑化合物與溶劑化合物相關聯之情況中，適宜地藉由該固化及/或乾燥移除一些、大多數或所有該溶劑化合物。

塗層之平均厚度適宜地係10 nm至500 nm、適宜地50 nm至200 nm。塗層之最大厚度適宜地為1000 nm、適宜地500 nm。塗層之最小厚度適宜地為5 nm、適宜地20 nm。本發明之技術允許有效、高品質的圖案化極薄抗蝕劑塗層。

本發明之抗蝕劑塗層提供對基礎基板、尤其彼等適於電子組件者之良好黏著。

#### 經曝光之經SEG塗覆之材料

本發明提供適宜地如本文所定義之經曝光之經SEG塗覆之材料、及形成經曝光之經SEG塗覆之材料之方法(儘管有時係關於經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料，其可視為針對經曝光之經SEG塗覆之材料的定義)。

如上文所提及，除非上下文中另有說明，否則本文對經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料之任何提及更一般而言可視為對經曝光之經SEG塗覆之材料、或對經曝光之經SEG塗覆之材料之另一子組(例如經曝光之未經抗蝕劑塗覆之材料)之提及。除非特定語境指明矛盾，否則經曝光之經SEG塗覆之材料可包含(或繼承)本文關於經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料所定義之組份、屬性、性質及/或應用中之任一者。

經曝光之經SEG塗覆之材料適宜地包含如本文所定義之經SEG塗覆之材料，其中經SEG塗覆之材料之塗層的多個部分係顯影劑可溶性塗層部分，且塗層之多個部分係顯影劑不可溶性塗層部分。

製備經曝光之經SEG塗覆之材料之方法(或曝光經SEG塗覆之材料之方法)可適宜地包含：將經SEG塗覆之材料之塗層的多個部分曝

光於輻射；及視情況實施曝光後烘烤。適宜地，此曝光(及可選曝光後烘烤)給出上述顯影劑溶解性質。經曝光之經SEG塗覆之材料可藉由製備如本文所定義之經曝光之經SEG塗覆之材料之方法獲得、已藉由該方法獲得或直接藉由該方法獲得。

在具體實施例中，經曝光之經SEG塗覆之材料係經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料。

### **經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料**

本發明提供經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料、及其生產方法，如本文所定義。

將經抗蝕劑塗覆之材料之塗層的部分曝光於輻射適宜地涉及選擇性曝光該(等)部分，同時其他部分選擇性地不曝光。因此，該方法適宜地排除將所有塗層曝光於輻射。

選擇性曝光塗層之部分可涉及藉助包含與塗層之經曝光部分的位置相應之預定孔口的遮罩(例如光罩，較佳當使用光阻劑時)利用塗層之聚焦或靶向電子束(例如，電子束或雷射光束，例如UV-雷射光束，較佳當使用電子束抗蝕劑時)或全面整片曝光(blanket flood exposure) (即，未聚焦/未靶向)曝光直接輻照相關部分。所用之具體曝光技術可取決於所採用之具體輻射。

適宜地，塗層之曝光部分經歷轉變、適宜地化學轉變，適宜地該轉變改變其溶解性(適宜地關於預定顯影介質，例如本文所述顯影介質中之一者)，適宜地無論在可選曝光後烘烤之前或之後、適宜地甚至在任一該曝光後烘烤之後。

適宜地，「輻射曝光」之塗層部分之溶解性不同於未「輻射曝光」之塗層部分。此溶解性差異適宜地允許塗層之「輻射曝光」或「未輻射曝光」之部分的顯影及選擇性移除(此取決於抗蝕劑係正型或負型抗蝕劑)。

一般而言，塗層之曝光部分中之基礎聚合組份至少部分地片段化(即，藉助化學鍵裂解、適宜地經由適宜地由輻照引起之鍵斷裂方法)適宜地成較短聚合或單體片段。該片段化適宜地由一次輻射(例如，電子束之一次電子)及/或二次電子(視情況由二次電子生成劑響應於一次輻射產生)引起。適宜地，該等較短片段在顯影介質中具有比初始基礎聚合組份高之溶解性。

在抗蝕劑組合物或抗蝕劑塗層係正型(即，正性抗蝕劑)的情形中，適宜地塗層之經曝光部分變得更加可溶(適宜地關於預定顯影介質，例如，本文所述之顯影介質中之一者)。因此，輻照(及視情況曝光後烘烤)之淨效應用以增加抗蝕劑塗層之經曝光部分的溶解性。因此，適宜地經曝光部分意欲在隨後顯影中移除。適宜地，抗蝕劑塗層之溶解性增加係上文所提及之基礎聚合組份分解之結果。

在抗蝕劑組合物或抗蝕劑塗層係負型(即，負性抗蝕劑)的情形中，適宜地塗層之經曝光部分變得較不溶(適宜地關於預定顯影介質，例如，本文所述之顯影介質中之一者)。因此，輻照(及視情況曝光後烘烤)之淨效應用以降低抗蝕劑塗層之經曝光部分的溶解性。因此，適宜地經曝光部分意欲在隨後顯影中保留。由於上文所提及之基礎聚合組份分解通常導致升高之溶解性，負型抗蝕劑組合物適宜地另外包含負性抗蝕劑(例如交聯劑)。此一交聯劑可適宜地在輻照期間及/或在任一可選曝光後烘烤期間交聯基礎聚合組份、或其任一聚合或單體片段(參見上文)，以由此提供較初始基礎聚合組份難溶之交聯聚合組份。熟悉此項技術者應易於認識到高於某一能量及/或強度臨限值之輻射可導致負性抗蝕劑變為正性抗蝕劑，此僅僅係由於負性抗蝕劑(例如交聯劑)自身可分解及/或破壞，由此阻止其實施其預期功能。因此，負性抗蝕劑可僅在一定範圍內充當負性抗蝕劑，此可由熟悉此項技術者直截了當的確定。

塗層之曝光可直接導致可顯影基板(即，可經歷顯影以產生圖案化基板之圖案化基板)。然而，可採用額外處理步驟。適宜地，塗層之輻射曝光隨後可係曝光後烘烤。曝光後烘烤可包含在適於形成可顯影基板之一定溫度及壓力下烘烤一定時間。溫度(及壓力，尤其當使用減壓時)可針對抗蝕劑組合物之具體溶劑進行選擇(例如以氣化溶劑)。在具體實施例中，經曝光塗層(或經曝光之塗覆基礎基板)係在大氣壓(大約1巴)及介於60°C與200°C之間(更適宜地介於80°C與180°C之間)之溫度下烘烤介於30秒與5分鐘之間(適宜地介於90秒與150秒之間、適宜地大約120秒)。

## 輻射

可使用適於與抗蝕劑組合物一起使用之任一輻射。適宜地，抗蝕劑組合物經調配用於利用具體輻射曝光，以使得輻射可基於所關注抗蝕劑組合物選擇。

適宜地，所關注輻射係電磁輻射(尤其紫外線)或電子束。

在具體實施例中，輻射係電子束輻射(即，由電子束提供)。適宜地，電子束輻射係經聚焦、靶向電子束，由此允許直接輻照塗層之相關部分(即，無任何遮蔽)。因此，使用電子束曝光塗層可涉及(有效地)利用電子束在塗層上寫入。電子束輻射(例如一次電子)之初始能量(或加速電壓)適宜地介於10 keV與80 keV之間、適宜地介於15 keV與60 keV之間、適宜地介於20 keV與50 keV之間、最適宜地介於25 keV與35 keV之間。電子束之電流適宜地介於25 pA/電子束與300 pA/電子束(pA = 微微安培)之間、適宜地介於50 pA/電子束與270 pA/電子束之間、最適宜地介於200 pA/電子束與250 pA/電子束之間。在電子束係作為經聚焦、靶向電子束採用之情形中(即，用於寫入)，電子束之寫入速度適宜地低於30  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $\mu\text{C}$  = 電子電荷之單位， $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  = 每單位面積電子電荷)、適宜地低於20  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、更適宜地低於10  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、最

適宜地低於 $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。寫入速度可低至 $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，但適宜地大於或等於 $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、適宜地大於或等於 $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。在具體實施例中，輻射係能量介於 $15 \text{ keV}$ 與 $60 \text{ keV}$ 之間、電流介於 $25 \text{ pA}$ /電子束與 $300 \text{ pA}$ /電子束之間且寫入速度低於 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之電子束。本發明允許使用低能量電子束，由此最小化對抗蝕劑組合物之組份(例如對交聯劑)之損害，該損害可危及抗蝕劑之功能。電子束可由熟悉此項技術者熟知之方法生成。

在實施例中，輻射係適宜地具有介於 $10 \text{ nm}$ 與 $400 \text{ nm}$ 之間之波長的紫外輻射。在使用紫外輻射用於曝光之情形中，抗蝕劑組合物(且因此抗蝕劑塗層)將適宜地包含在曝光於紫外輻射時促進塗層轉變製程之額外成份(例如光酸及/或光觸媒)。紫外輻射在曝光期間可產生二次電子(以與電子束輻射相同之方式，儘管二次電子可更多間接地生成)、尤其在如本文所定義之二次電子生成劑之存在下。紫外輻射可藉由熟悉此項技術者熟知之方法生成。紫外輻射可係適宜地波長介於 $10 \text{ nm}$ 與 $124 \text{ nm}$ 之間、適宜地介於 $10 \text{ nm}$ 與 $20 \text{ nm}$ 之間、適宜地介於 $11 \text{ nm}$ 與 $15 \text{ nm}$ 之間(最適宜地約 $13.4 \text{ nm}$ )之極紫外(EUV)。或者，紫外輻射之波長可適宜地介於 $150 \text{ nm}$ 與 $240 \text{ nm}$ 之間、適宜地介於 $180 \text{ nm}$ 與 $210 \text{ nm}$ 之間、適宜地介於 $190 \text{ nm}$ 與 $200 \text{ nm}$ 之間、適宜地約 $193 \text{ nm}$ 。

### 二次電子生成劑之效應

適宜地，在二次電子生成劑存在於抗蝕劑組合物(及抗蝕劑塗層)內之情形中，抗蝕劑組合物或其塗層之輻照將觸發二次電子自二次電子生成劑之釋放。該等二次電子自二次電子生成劑之釋放適宜地誘導針對基礎聚合組份(適宜地本文之前所述之轉變效應-例如，其片段化)、適宜地針對密切接近釋放二次電子之位點(由此引起近接效應)之基礎聚合組份之轉變效應。該等二次電子自二次電子生成劑之釋放適宜地擴增針對基礎聚合組份(適宜地本文之前所述之轉變效應-例如，

其片段化)之轉變效應、適宜地擴增一次輻射之轉變效應。當然，二次電子亦可促進任何負性抗蝕劑(例如交聯劑)之反應性，以使得促成基礎聚合組份之曝光部分(及片段)之任何所需交聯。此外，由於二次電子生成劑生成之二次電子通常在不同於入射輻射之方向上(適宜地在抗蝕劑組合物或其塗層內)散射，因此該等二次電子可有效地部署以在相關曝光位點提供更一致、徹底、及受控曝光。因此，與本發明一起使用之二次電子生成劑允許增加抗蝕劑之敏感性，由此允許使用較低能量之入射輻射(即，一次輻射)，此進而可降低抗蝕劑內某些脆弱組份(例如，交聯劑(在期望負型抗蝕劑之情形中))之過曝光，否則此可危及經曝光抗蝕劑之後續顯影。

### 圖案化/經顯影基板

本發明提供圖案化基板、及其製備方法(例如使經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料顯影)，如本文所定義。適宜地，「顯影」在抗蝕劑塗層內形成凹槽以由此形成圖案層。

產生圖案化基板之方法適宜地涉及適宜地利用顯影介質顯影經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料。因此，經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料或至少其經曝光塗層適宜地以足以移除(適宜地藉助溶解)抗蝕劑組合物塗層之曝光部分(對於正性抗蝕劑而言)或未曝光部分(對於負性抗蝕劑而言)之方式利用顯影介質(其適宜地係液體)洗滌及/或浸沒於其中。

如上文所提及，經抗蝕劑塗覆之材料之曝光一般而言使塗層之曝光部分具有不同於塗層之未曝光部分之溶解性(適宜地關於預定顯影介質)。塗層之曝光部分與未曝光部分之間之此溶解性差異係有助於促進經曝光之塗覆抗蝕劑材料之隨後顯影。因此，塗層之曝光部分或未曝光部分可選擇性移除(較佳溶解)以使塗層轉變為包含延伸穿過圖案層(即，所穿過者係初始塗層)之凹槽陣列的圖案層。因此，圖案層之凹槽對應於已移除之塗層部分，而圖案層之凸脊/突出(即，非凹

槽)部分對應於塗層之剩餘部分。因此，圖案層(適宜地其非凹槽部分)適宜地包含凸脊或突出(即，在凹槽之間)，該等係抗蝕劑組合物塗層之曝光部分(對於正性抗蝕劑而言)或非曝光部分(對於負性抗蝕劑而言)。

特定顯影條件可經調節以(例如)最佳化所得圖案化基板之品質，或最佳化顯影製程(無論係感興趣之成本、速度或最終產品品質)。顯影時間(例如，若浸沒曝光塗層之時間)可(例如)經最佳化以最大限度地移除期望移除之塗層部分及最小限度地移除或損害期望保留之塗層部分。同樣，顯影介質可經可經調節以最佳化顯影製程或所得產物中之一者或兩者。

適宜地，顯影後，製備圖案化基板之方法包含適宜地利用沖洗介質(其適宜地包含有機溶劑)沖洗圖案層。

適宜地，顯影後，且視情況沖洗之後，該方法進一步包含乾燥圖案化基板。

## 顯影介質

顯影期間所用顯影介質可為此項技術中已知之任何適宜地顯影介質。適宜地，顯影介質補充抗蝕劑組合物(或其塗層)、最適宜地其中之基礎聚合組份。最適宜地，顯影介質補充基礎聚合組份及其曝光後對應物(即，無論係基礎聚合組份之片段、經交聯基礎聚合組份及/或基礎聚合組份之經交聯片段)之溶解性，適宜地以最佳化基礎聚合組份與其曝光後對應物之間之對比度(即，差異溶解性及/或溶解速率)。

在抗蝕劑組合物(或其塗層)係負性抗蝕劑之情形中，顯影介質適宜地包含基礎聚合組份(實質上)溶於其中之溶劑，或至少比基礎聚合組份之曝光後對應物更可溶。在抗蝕劑組合物(或其塗層)係負性抗蝕劑之情形中，顯影介質適宜地包含基礎聚合組份(實質上)不溶於其中

之溶劑，或至少比基礎聚合組份之曝光後對應物更不可溶。

顯影介質可溶解或不溶解意欲藉由顯影移除之曝光或未曝光(取決於係正性或負性抗蝕劑)抗蝕劑組合物(或其塗層)之所有組份，但任何不溶(或難溶)組份仍可在基礎聚合組份或其曝光後對應物溶解(或部分溶解)之後於混有該等不溶性組份之漿液、懸浮液或分散液中移除。

顯影介質適宜地包含或由有機溶劑、適宜地極性有機溶劑組成，適宜地該溶劑係包含一或多個雜原子之有機化合物，例如酮或醇。在具體實施例中，有機溶劑選自包括以下各項之群：

- 酮溶劑(例如，1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、丙酮、4-庚酮、1-己酮、二異丁基酮、環己酮、甲基環己酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯基丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮(ionone)、二丙酮基醇、乙醯基甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、碳酸丙二酯及 $\gamma$ -丁內酯)；

- 酯溶劑(例如乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單丙基醚乙酸酯、乙二醇單丁基醚乙酸酯、乙二醇單苯基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單丙基醚乙酸酯、二乙二醇單苯基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙酸2-甲氧基丁酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸4-甲氧基丁酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙酸3-乙基-3-甲氧基丁酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單丙基醚乙酸酯、乙酸2-乙氧基丁酯、乙酸4-乙氧基丁酯、乙酸4-丙氧基丁酯、乙酸2-甲氧基戊酯、乙酸3-甲氧基戊酯、乙酸4-甲氧基戊酯、乙酸2-甲基-3-甲氧基戊酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基戊酯、乙酸3-甲基-4-甲氧基戊酯、乙酸4-甲基-4-甲氧基戊酯、丙二醇二乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙

酯、碳酸乙酯、碳酸丁酯、碳酸甲酯、碳酸丙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙酮酸丁酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯及3-甲氧基丙酸丙酯)；

- 醇溶劑(例如一元醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、異丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇及3-甲氧基-1-丁醇。二醇溶劑，例如乙二醇、二乙二醇及三乙二醇。含有羥基之二醇醚溶劑，例如乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單乙基醚、甲氧基甲基丁醇、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丙基醚、乙二醇單丁基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單丙基醚、丙二醇單丁基醚及丙二醇單苯基醚)；

- 醚溶劑(例如不含羥基之二醇醚溶劑，例如丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙醚、二噁烷、四氫呋喃、茴香醚、全氟-2-丁基四氫呋喃、全氟四氫呋喃及1,4-二噁烷)；

- 醯胺溶劑(例如N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、六甲基磷醯胺及1,3-二甲基-2-咪唑啉酮)；

- 烴溶劑(例如戊烷、己烷、辛烷、癸烷、2,2,4-三甲基戊烷、2,2,3-三甲基戊烷、全氟己烷及全氟戊烷，及芳香族烴溶劑，例如甲苯、乙基甲基丙基苯、二甲苯、乙基二甲苯及二丙基苯)；

或其兩種或更多種之混合物。

在具體實施例中，顯影介質基本上由MIBK (甲基異丁基酮)組成。

## 圖案層及凹槽圖案

圖案層可考慮包含延伸穿過圖案層(即，凹槽圖案)之凹槽陣列及

凸脊/突出(即，圖案層之非凹槽部分)之陣列。凸脊適宜地對應於顯影劑不可溶性塗層部分，而凹槽適宜地對應於顯影劑可溶性塗層部分(即，顯影時所移除者)。本發明允許達成極高之解析度。例如，凹槽圖案可適宜地具有50 nm或以下、適宜地20 nm或以下、適宜地10 nm或以下之解析度。該等解析度可利用低能量輻射(例如，利用能量為35 keV(適宜地約30 keV)或以下之電子束)曝光。

凹槽之縱橫比(即，寬度/高度比率)可適宜地大於或等於1:1、適宜地大於或等於5:1、適宜地大於或等於10:1。本發明潛在之技術允許達成極高縱橫比，尤其當採用二次電子生成劑以增加敏感性及/或降低寫入時間時，由此有哪些極淺且仍清晰之凹槽。

### 經電鍍基板

本發明提供經電鍍基板及其製備方法，如本文所定義。

適宜地，一旦形成圖案化基板，即，可將電鍍材料敷設於圖案層之凹槽內(或視情況作為代替敷設圖案層之凸脊上)。最適宜地，將任一電鍍材料敷設於圖案層之凹槽內。

可使用任何適宜電鍍材料，此取決於經電鍍基板之具體應用。在具體實施例中，經電鍍基板係或用於電組件，且因此經電鍍基板適宜地包含導電材料(包括視情況半導體材料)作為電鍍材料，由此適宜地在圖案層之凹槽內形成導電軌線之陣列。導電軌線可為標準導電軌線及/或半導體軌線。導電軌線因此可為適宜地金屬導電軌線，例如銅軌線或半導體軌線，例如矽軌線(視情況經摻雜)或包含矽化合物之軌線。

關於具有導電軌線之電鍍材料之許多技術已為業內已知。舉例而言，可適宜地使用電鍍，且可視情況涉及敷設催化層準備用於後續電鍍之中間步驟。

### 使用本發明組合物微影

本發明提供實施微影之方法，該方法包含：

i) 提供如本文所定義之經抗蝕劑塗覆之基板或將抗蝕劑塗層施加至基板；

ii) 將抗蝕劑塗層之多個部分曝光於輻射(例如電子束)以提供經曝光抗蝕劑塗層；

iii) 使該經曝光抗蝕劑塗層顯影以生成抗蝕劑圖案層，該抗蝕劑圖案層包含：該抗蝕劑塗層之顯影劑不可溶性塗層部分(即，凸脊)；及延伸穿過該抗蝕劑圖案層之凹槽陣列；

iv) 視情況改性下伏於該抗蝕劑圖案層之該基板、基板表面、或其部分；

v) 視情況移除該抗蝕劑圖案層以提供經改性基板；

vi) 視情況在該經改性基板上重複步驟iv)及/或步驟i)至v)一或多次(視情況利用替代抗蝕劑塗層，例如，在本發明之抗蝕劑塗層係電子束抗蝕劑塗層之情形中，替代抗蝕劑塗層可代替地為光阻劑；且在曝光期間視情況使用替代輻射，例如，在主要輻射源係電子束之情形中，該替代輻射可代替地為可見或紫外光)。

經抗蝕劑塗覆之基板、抗蝕劑塗層、輻射、經曝光之抗蝕劑塗層及抗蝕劑圖案層可屬任何適宜抗蝕劑或輻射形式。舉例而言，在某些實施例中，可採用光阻劑及光子輻射(適宜地UV或可見光輻射)。然而，最適宜地，經抗蝕劑塗覆之基板、抗蝕劑塗層、輻射、經曝光之抗蝕劑塗層及抗蝕劑圖案層分別係電子束經抗蝕劑塗覆之基板、電子束抗蝕劑塗層、電子束輻射、經電子束曝光之抗蝕劑塗層及電子束抗蝕劑圖案層。在該等實施例中，任一替代抗蝕劑塗層適宜地係光阻劑塗層且任一替代輻射係適宜地光子輻射(較佳UV或可見光)。

在方法之步驟(i)之前視情況使用本發明之抗蝕劑塗層或替代抗蝕劑塗層且在曝光期間使用(電子束)輻射或替代輻射實施步驟(i)至

(vi) (即，預先步驟(i)-(vi))，視情況重複一或多次；

抗蝕劑塗層適宜地包含視情況經乾燥及/或固化抗蝕劑組合物或基本上由其組成；其中該抗蝕劑組合物包含二次電子生成劑及視情況基礎組份。

本發明進一步提供可藉由此方法獲得、已藉由此方法獲得或直接藉由此方法獲得之成像基板。

該等方法可用於成像、用於製備圖案化基板、用於選擇性改性基板之表面及用於製造多層基板(例如積體電路)，適宜地如本文所定義。

在具體實施例中，上述方法用於積體電路(其係多層基板之實例)或複數個積體電路(例如於晶圓)之生產中。熟悉此項技術者熟知積體電路生產中所用之標準製造製程。本發明方法可用於生產積體電路之一或多層，且在一些實施例可用於生產所有層。然而，由於本發明之益處可僅為一或多個關鍵層需要，替代微影方法可涉及其他層之生產中(例如光微影)。以此方式，電子束微影可在積體電路之製造中補充其他形式之微影(例如光微影)。

## 基板

在其上實施微影(適宜地電子束或電子束微影)之基板可為任何適宜基板。

基板適宜地為單一實心體或其一部分。基板適宜地為(實質上剛性)板、晶圓或薄片、最適宜地晶圓。

因此，根據本發明方法，某些處理步驟可「經重複」(包括涉及「基板」之步驟)，「基板」可係指初始「輸入基板」(即，在實施本發明之任何方法步驟之前)或「經改性基板」(某些方法步驟之後)。因此，原則上「基板」可為適於經由本發明之微影方法處理之任何基板(包括經部分製作之產品或積體電路)。

基板(無論係輸入基板或經改性基板)適宜地係預形成經抗蝕劑塗覆之基板之一部分或係施加抗蝕劑塗層之基板(例如在本文所揭示許多方法之步驟i)中)。因此，基板可經定義(無論係在其性質、參數、材料形式等方面)，而與抗蝕劑塗層自身無關。基板或經改性基板可在用抗蝕劑塗層塗覆之前平面化。

在一些實施例中，實施本發明方法之基板(或其部分)係併入最終(印刷)產品(例如積體電路)中，但此自身可納入產品(例如電路板及/或電子器件)中。換言之，「成像基板」可為或可變成可消費產品或另外可係或變得併入可消費產品中。該等可消費產品包括積體電路、積體電路晶粒或晶圓、積體電路封裝、電路板、電子組件或電子器件或系統。

然而，在一些實施例中，實施本發明方法之基板(或其部分)並不併入最終(印刷)產品(例如積體電路)，而是併入用於產生該最終(印刷)產品之工具中，例如微影遮罩(無論係正性或負性)，例如光微影中使用之光罩。換言之，「成像基板」可為生產可消費產品之工具。因此，本發明之優點可賦予微影工具(例如微影遮罩)，該等優點之後可賦予使用該工具製作之最終(印刷)產品。因此，本發明之微影方法可用於產生相應微影遮罩(例如光罩)，其進而可用於微影(例如光微影)中以產生積體電路(或其一或多個層)。因此，本發明提供如本文所定義之製造微影遮罩之方法及微影遮罩(例如光罩)；以及此一微影遮罩在產生積體電路、積體電路晶粒或晶圓、積體電路封裝、電路板、電子組件或電子器件或系統中之用途。

基板適宜地包含基板基礎材料或基本上由其組成-此可為上文所提及之「基礎基板」。

基板基礎材料可包含用於本發明方法中之任何適宜材料或基本上由其組成。基板基礎材料(且適宜地以及基板基礎層作為整體)適宜

地係單一物質(元素或化合物)或單一複合材料(兩種或以上元素及/或化合物之混合物)。然而，基板基礎材料可為多層複合材料。

在基板(或其部分)並未併入最終(印刷)產品(例如積體電路)中而是併入工具(例如微影遮罩)中之情形中，適宜地基板基礎材料係適於所關注工具之材料。適宜地，基板基礎材料係微影板(可能包含一或多種材料之一或多個層)。在工具係微影遮罩(例如光罩)之情形中，基板基礎材料可對相關輻射(例如UV或可見光，若係光罩)(實質上)透明或(實質上)不透明，此取決於遮罩之最終性質。例如，在微影遮罩係藉助在遮罩製造製程期間在基板基礎材料上生成不透明區域形成之情形中(例如未移除之抗蝕劑塗層可提供不透明區域，或不透明區域可藉由明智的表面改性生成)，可使用對相關輻射(實質上)透明之基板基礎材料。或者，在微影遮罩係藉助在遮罩製造製程期間在基板基礎材料上生成透明區域形成之情形中(例如在製程涉及移除基板基礎材料之多個部分(例如，經由蝕刻)的表面改性之情形中)，可使用對相關輻射(實質上)不透明(opaque, non-transparent)之基板基礎材料。在其他實施例中，基板基礎材料可為層壓複合物，其包含至少一個對相關輻射(實質上)透明之材料層(例如玻璃、透明塑膠)及至少一個對相關輻射(實質上)不透明之材料層，在該等情形下，製造微影遮罩之製程可涉及移除不透明材料之區域以留下透明部分。

微影遮罩(例如光罩)可包含由利用鉻金屬吸收膜界定之圖案覆蓋之透明熔融二氧化矽層，該圖案已根據本發明方法生產以由此獲得高解析度圖案。然後該等遮罩可用於本發明之微影方法中以產生高解析度產品，例如積體電路。

在基板(或其部分)欲併入最終(印刷)產品之情形中，適宜地基板基礎材料係適於所關注產品之材料。在具體實施例中，基礎基板係電子組件基板。適宜電子組件基板可包括包含矽(例如矽晶圓)、銅、

銻、鐵、鋁或玻璃或(實質上)由其製得之基板。基礎基板自身可包含表面塗層，例如作為欲施加至其之抗蝕劑塗層的底塗層。在具體實施例中，基礎基板係矽基板。基板基礎材料可包含半導體材料、最適宜地矽、最適宜地單一單片矽晶體或基本上由其組成。最適宜地，基板基礎層係矽晶圓。最適宜地，在本發明之抗蝕劑塗層及組合物用於積體電路製作之情形中，輸入基板可係經部分製作之積體電路，其中積體電路之一些層已經形成(視情況使用或不使用本發明之抗蝕劑塗層或組合物-其他層可使用傳統IC製作技術(例如標準光微影)形成)。此外，在製作積體電路之部分期間已使用本發明之抗蝕劑塗層(且最適宜地移除)之後，可形成積體電路之其他層(視情況使用或不使用本發明之抗蝕劑塗層或組合物-再次，其他層可使用傳統IC製作技術(例如標準光微影)形成)。

基板可基本上由基板基礎材料組成(例如在輸入基板尚未(例如)經由表面氧化、微影及/或其他基板改性步驟改性之情形中)。

然而，或者，基板(其可包括輸入基板)最適宜地包含已經改性之基板基礎材料(最適宜地基本上由基板基礎材料組成)(例如經改性基板)。此一經改性基板可包括經歷以下改性之基板基礎材料：在經受本發明方法之前已藉由預處理或預塗覆步驟(例如表面之熱氧化，例如以在用抗蝕劑塗層塗覆之前產生氧化矽絕緣層)改性；在經受本發明方法之前以其他方式改性(例如使用替代技術(例如使用光微影)所形成之經部分形成之積體電路)；或者在基板經受本發明方法(或其一些步驟)期間或之後改性。每一其他基板層最適宜地包含其他基板材料或基本上由其組成，該其他基板材料可與基板基礎材料相同或不同。在具體實施例中，該等其他基板層中之一或多者包含基板基礎材料或基本上由其組成，儘管未必係基板基礎層之一部分。

最適宜地，基板基礎層經安置最適宜地相對於其曝光表面(即，抗蝕

劑塗層欲曝光於輻射之表面 - 此可視為基板之頂部，無論處理期間經抗蝕劑塗覆之基板之最終定向如何)朝向(或處於)基板之基底。

適宜地，本發明方法涉及在基板基礎層上且視情況在彼此之上生成額外層(包括部分層)；將額外層併入基板基礎層或任何其他基板層內(例如經由摻雜)；及/或移除基板基礎層之部分及/或其他基板層之部分(例如經由蝕刻)。適宜地，本發明方法產生包含朝向(或處於)其底部之基板基礎材料之多層基板。基板基礎層適宜地係在其上構件其他層之基礎。

在較佳實施例中，輸入基板包含下伏於經氧化(較佳熱氧化)基板基礎材料之層的基板基礎層。在具體實施例中，輸入基板包含下伏於氧化矽(或二氧化矽)層之矽晶圓(適宜地單晶矽)。

如熟悉此項技術者應瞭解，在藉由本發明方法(即，使用本發明之相關抗蝕劑塗層及適當輻射)形成之微影遮罩(例如光罩)用於隨後微影時(例如以形成替代成像基板、多層基板、積體電路等)，可使用基板基礎材料(例如矽晶圓)。而且，可使用本文所定義之相同微影方法，但代替(例如在重複步驟)本發明之抗蝕劑塗層及方法步驟或除本發明之抗蝕劑塗層及方法步驟以外，替代抗蝕劑塗層、微影方法(例如曝光及顯影方法)可與微影遮罩一起使用。

儘管本發明方法尤其適用於生產基於矽之積體電路及源自其之產品，但本發明將同樣適用於電子組件之構築中所用之未來材料，例如基於石墨烯之材料。

### **經抗蝕劑塗覆之材料及其形成**

本發明提供經抗蝕劑塗覆之材料及形成經抗蝕劑塗覆之材料之方法，如本文所定義。經抗蝕劑塗覆之材料或基板係如本文所定義在其表面(或表面之部分)上具有本發明抗蝕劑塗層之「基板」。

經抗蝕劑塗覆之材料適宜地涉及用如本文所定義之抗蝕劑組合

物塗覆輸入基板，及視情況之後固化及/或乾燥該塗層，以在基板上形成抗蝕劑組合物之塗層。

塗覆輸入基板(其適宜地涉及將抗蝕劑組合物(無論係抗蝕劑或替代抗蝕劑)施加至輸入基板之表面)可藉由熟悉此項技術者熟知之許多方法實施。將抗蝕劑塗層施加至基板(其係基板基礎材料之單一主體、多層基板、輸入基板或經改性基板)適宜地涉及將抗蝕劑組合物(適宜地如本文所定義，但另外可使用在本發明範圍之外之替代抗蝕劑組合物，只要在本發明之抗蝕劑組合物在本發明方法中使用至少一次即，可)施加至其表面(或表面之部分)且視情況之後固化及/或乾燥所施加抗蝕劑組合物以形成抗蝕劑塗層。抗蝕劑組合物可以任何適宜方式施加，但最適宜地抗蝕劑組合物係經由浸漬、噴霧、刷塗、輥塗及/或旋塗施加。最佳地，抗蝕劑組合物係經由旋塗施加至基板，此在積體電路之製作期間尤其適宜。在具體實施例中，抗蝕劑組合物係經由旋塗(例如使用旋塗器)施加至基礎基板或輸入基板，適宜地以由此形成抗蝕劑旋塗之輸入基板。最適宜地，所施加抗蝕劑組合物經固化及/或乾燥(適宜地藉助烘烤)。抗蝕劑塗層適宜地具有(實質上)均勻厚度。熟悉此項技術者知曉在微影前如何將抗蝕劑塗層施加至基板。

在基板據稱包含塗層(例如抗蝕劑塗層)或由塗層塗覆之情形中，該塗層適宜地覆蓋該基板之表面(或其部分)。

在基礎基板或輸入基板用抗蝕劑組合物塗覆之後，塗層較佳經固化及/或乾燥。適宜地，塗層係在適於在基礎基板或輸入基板上形成抗蝕劑膜之一定溫度及壓力下乾燥一定時間。溫度(及壓力，尤其在使用減壓之情形中)可針對抗蝕劑組合物之具體溶劑的相容性經選擇(例如以氣化溶劑)。在具體實施例中，將塗層(或經塗覆基礎基板或經塗覆輸入基板)在大氣壓(大約1巴)及介於60°C與200°C之間(更適宜地介於80°C與180°C之間)之溫度下烘烤介於30秒與5分鐘之間(適宜地

介於90秒與150秒之間、適宜地大約120秒)。適宜地，該固化/乾燥可移除抗蝕劑組合物中存在之一些、大多數或所有溶劑。在二次電子生成劑與溶劑合物相關聯之情況中，適宜地藉由該固化及/或乾燥移除一些、大多數或所有該溶劑合物。

塗層之平均厚度適宜地係10 nm至500 nm、適宜地50 nm至200 nm。塗層之最大厚度適宜地為1000 nm、適宜地500 nm。塗層之最小厚度適宜地為5 nm、適宜地20 nm。本發明之技術允許有效、高品質的圖案化極薄抗蝕劑塗層。

本發明之抗蝕劑塗層提供對基礎基板及輸入基板、尤其彼等適於電子組件者之良好黏著。

儘管抗蝕劑塗層之施加的上述說明可適宜地關於電子束抗蝕劑塗層，但任何說明同樣可應用於(在相容之情形中)替代抗蝕劑塗層(例如光阻劑)之施加，但熟悉此項技術將能夠充分調整溶劑及塗層技術以適合所關注之抗蝕劑塗層。

### **曝光及輻射**

將抗蝕劑塗層之部分曝光於輻射(最適宜地電子束輻射)提供經曝光之抗蝕劑塗層。在預先步驟及/或重複步驟中，在使用替代抗蝕劑塗層及視情況替代輻射之情形中，將相關抗蝕劑塗層之部分曝光於輻射提供經曝光之抗蝕劑塗層。

將經抗蝕劑塗覆之材料之塗層之部分曝光於輻射適宜地涉及選擇性曝光該(等)部分，而其他部分選擇性地未曝光。因此，該方法適宜地排除將所有塗層曝光於輻射。

選擇性曝光塗層之部分可涉及藉助包含與塗層之經曝光部分的位置相應之預定孔口的遮罩(例如光罩，較佳當使用光阻劑時)利用塗層之聚焦或靶向電子束(例如，電子束或雷射電子束，例如UV-雷射電子束，較佳當使用電子束抗蝕劑時)或全面整片曝光(即，未聚焦/未靶

向曝光)直接輻照相關部分。所用之具體曝光技術可取決於所採用之具體輻射。

適宜地，塗層之曝光部分經歷轉變、適宜地化學轉變，適宜地該轉變改變其溶解性(適宜地關於預定顯影介質，例如本文所述顯影介質中之一者)，適宜地無論在可選曝光後烘烤之前或之後、適宜地甚至在任一該曝光後烘烤之後。

適宜地，「輻射曝光」之塗層部分之溶解性不同於未「輻射曝光」之塗層部分。此溶解性差異適宜地允許塗層之「輻射曝光」或「未輻射曝光」之部分的顯影及選擇性移除(此取決於抗蝕劑係正型或負型抗蝕劑)。

一般而言，塗層之曝光部分中之抗蝕劑材料至少部分地片段化(即，藉助化學鍵裂解、適宜地經由適宜地由輻照引起之鍵斷裂方法)適宜地成較短或較小片段。該片段化適宜地由一次輻射(例如，電子束之一次電子)及/或二次電子(由二次電子生成劑響應於一次輻射產生)引起。適宜地，該等較短片段適宜地在顯影介質中具有比其初始非片段化相應物高之溶解性。

在抗蝕劑組合物或抗蝕劑塗層係正型(即，正性抗蝕劑)的情形中，適宜地塗層之經曝光部分變得更加可溶(適宜地關於預定顯影介質，例如，本文所述之顯影介質中之一者)。因此，輻照(及視情況曝光後烘烤)之淨效應用以增加抗蝕劑塗層之經曝光部分的溶解性。因此，適宜地經曝光部分意欲在隨後顯影中移除。適宜地，抗蝕劑塗層之溶解性增加係上文所提及之基礎組份(適宜地基礎聚合組份)分解之結果。

在抗蝕劑組合物或抗蝕劑塗層係負型(即，負性抗蝕劑)的情形中，適宜地塗層之經曝光部分變得較不溶(適宜地關於預定顯影介質，例如，本文所述之顯影介質中之一者)。因此，輻照(及視情況曝

光後烘烤)之淨效應用以降低抗蝕劑塗層之經曝光部分的溶解性。因此，適宜地經曝光部分意欲在隨後顯影中保留。由於上文所提及之基礎組份之分解通常導致升高之溶解性，負型抗蝕劑組合物適宜地另外包含負性抗蝕劑(例如交聯劑)。此一交聯劑可適宜地在輻照期間及/或在任一可選曝光後烘烤期間交聯基礎組份或其任一片段(參見上文)，以由此提供較初始基礎組份難溶之交聯基礎組份。熟悉此項技術者應易於認識到高於某一能量及/或強度臨限值之輻射可導致負性抗蝕劑變為正性抗蝕劑，此僅僅係由於負性抗蝕劑(例如交聯劑)自身可分解及/或破壞，由此阻止其實施其預期功能。因此，負性抗蝕劑可僅在一定範圍內充當負性抗蝕劑，此可由熟悉此項技術者直截了當的確定。

塗層之曝光可直接導致可顯影基板(即，可經歷顯影以產生圖案化基板之圖案化基板)。然而，可採用額外處理步驟。適宜地，塗層之輻射曝光隨後可係曝光後烘烤。曝光後烘烤可包含在適於形成可顯影基板之一定溫度及壓力下烘烤一定時間。溫度(及壓力，尤其當使用減壓時)可針對抗蝕劑組合物之具體溶劑進行選擇(例如以氣化溶劑)。在具體實施例中，將經曝光塗層(或經曝光之經塗覆基礎基板或經曝光之經塗覆輸入基板)在大氣壓(大約1巴)及介於60°C與200°C之間(更適宜地介於80°C與180°C之間)之溫度下烘烤30秒與5分鐘之間(適宜地90秒與150秒之間、適宜地大約120秒)。

可使用適於與抗蝕劑組合物一起使用之任何輻射。適宜地，抗蝕劑組合物經調配用於利用具體輻射曝光，以使得輻射可基於所關注抗蝕劑組合物選擇。適宜地，所關注輻射係電磁輻射(尤其紫外線)或電子束。本發明之抗蝕劑組合物及塗層尤其適於曝光於電子束輻射。替代抗蝕劑組合物及塗層最適宜地經設計用於藉由光、適宜地UV或可見光(即，如光微影中一樣)、最適宜地經由光罩曝光。

適宜地，輻射係電子束輻射(即，由電子束提供)。適宜地，電子束輻射係經聚焦、靶向電子束，由此允許直接輻照塗層之相關部分(即，無任何遮蔽)。因此，使用電子束曝光塗層可涉及(有效地)利用電子束在塗層上寫入。電子束之能量(或加速電壓)、電流及寫入速度可由熟悉此項技術者審慎地選擇，此取決於各種情形。然而，為曝光本發明之塗層，電子束輻射(即，一次電子)之初始能量(或加速電壓)可適宜地介於10 keV與300 keV之間、適宜地介於30 keV與200 keV之間、適宜地介於50 keV與150 keV之間、最適宜地介於90 keV與110 keV之間。電子束之電流適宜地介於25 pA/電子束與300 pA/電子束(pA = 微微安培)之間、適宜地介於50 pA/電子束與270 pA/電子束之間、最適宜地介於200 pA/電子束與250 pA/電子束之間。在電子束係作為經聚焦、靶向電子束採用之情形中(即，用於寫入)，電子束之寫入速度(或曝光劑量)適宜地低於700  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $\mu\text{C}$  = 電子電荷之單位， $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  = 每單位面積之電子電荷)、適宜地低於600  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、適宜地低於500  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、更適宜地低於400  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。本發明允許使用低能量電子束，由此最小化對抗蝕劑組合物之組份(例如對交聯劑)之損害，該損害可危及抗蝕劑之功能。電子束可由熟悉此項技術者熟知之方法生成。

清除劑量(或清除寫入時間)及最佳曝光劑量(或最佳寫入劑量)可審慎地由熟悉此項技術者推斷出以適於所關注系統。適宜地，在採用電子束作為曝光輻射之情形中，寫入速度(或曝光劑量)低於800 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )、適宜地低於700  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、適宜地低於600  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、適宜地低於500  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、更適宜地低於400  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。適宜地，在採用電子束作為曝光輻射之情形中，寫入速度(或曝光劑量)高於50 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )、適宜地高於100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、適宜地高於200  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、適宜地高於300  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、更適宜地高於350  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

下文之實例結合熟悉此項技術者一般知識允許熟悉此項技術者在本發明之全範圍內操作並享有其益處。具體而言，該等實例為熟悉此項技術者提供工具以改變SEG塗層(及起始組合物)、輻射類型、輻射性質及寫入時間而達成優良曝光結果。

在實施例中，在替代抗蝕劑塗層與非電子束輻射(例如紫外輻射)一起使用之情形中，適宜地該輻射具有介於10 nm與400 nm之間之波長。在將紫外輻射用於曝光之情形中，抗蝕劑組合物(且因此抗蝕劑塗層)將適宜地包含在曝光於紫外輻射時促進塗層轉變製程之額外成份(例如光酸及/或光觸媒)。紫外輻射在曝光期間可產生二次電子(以與電子束輻射相同之方式，儘管二次電子可更多間接地生成)、尤其在如本文所定義之二次電子生成劑之存在下。紫外輻射可藉由熟悉此項技術者熟知之方法生成。紫外輻射可係適宜地波長介於10 nm與124 nm之間、適宜地介於10 nm與20 nm之間、適宜地介於11 nm與15 nm之間(最適宜地約13.4 nm)之極紫外(EUV)。或者，紫外輻射之波長可適宜地介於150 nm與240 nm之間、適宜地介於180 nm與210 nm之間、適宜地介於190 nm與200 nm之間、適宜地約193 nm。

### **使抗蝕劑塗層顯影及顯影介質**

本發明提供圖案化基板、及其製備方法(例如使經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料顯影)，如本文所定義。適宜地，「顯影」在抗蝕劑塗層內形成凹槽以由此形成圖案層。

使經曝光之抗蝕劑塗層顯影之部分生成抗蝕劑圖案層，該圖案層包含該抗蝕劑塗層之顯影劑不可溶性塗層部分(即，凸脊)及延伸穿過該抗蝕劑圖案層之凹槽陣列。在某些實施例中，曝光在凹槽中/凹槽附近之下伏於抗蝕劑圖案層之基板表面，但其適宜地由凸脊遮蔽。

使經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料顯影適宜地利用顯影介質實施。因此，經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料或至少其經曝光塗層適宜地

以足以移除(適宜地藉助溶解)抗蝕劑組合物塗層之曝光部分(對於正性抗蝕劑而言)或未曝光部分(對於負性抗蝕劑而言)之方式與顯影介質接觸(例如，利用其洗滌及/或浸沒於其中)。對於本發明之抗蝕劑塗層而言，顯影介質適宜地移除未曝光部分。

如上文所提及，經抗蝕劑塗覆之材料之曝光一般而言使塗層之曝光部分具有不同於塗層之未曝光部分之溶解性(適宜地關於預定顯影介質)。塗層之曝光部分與未曝光部分之間之此溶解性差異係有助於促進經曝光之塗覆抗蝕劑材料之隨後顯影。因此，塗層之曝光部分或未曝光部分可選擇性移除(較佳溶解)以使塗層轉變為包含延伸穿過圖案層(即，所穿過者係初始塗層)之凹槽陣列的圖案層。因此，圖案層之凹槽對應於已移除之塗層部分，而圖案層之凸脊/突出(即，非凹槽)部分對應於塗層之剩餘部分。因此，圖案層(適宜地其非凹槽部分)適宜地包含凸脊或突出(即，在凹槽之間)，該等係抗蝕劑組合物塗層之曝光部分(對於正性抗蝕劑而言)或非曝光部分(對於負性抗蝕劑而言)。

特定顯影條件可經調節以(例如)最佳化所得圖案化基板之品質，或最佳化顯影製程(無論係感興趣之成本、速度或最終產品品質)。顯影時間(例如，若浸沒曝光塗層之時間)可(例如)經最佳化以最大限度地移除期望移除之塗層部分及最小限度地移除或損害期望保留之塗層部分。同樣，顯影介質可經可經調節以最佳化顯影製程或所得產物中之一者或兩者。

適宜地，顯影後，製備圖案化基板之方法包含適宜地利用沖洗介質(其適宜地包含有機溶劑)沖洗圖案層。

適宜地，顯影後，且視情況沖洗之後，該方法進一步包含乾燥(或烘烤)圖案化基板。

顯影介質自身可為此項技術中已知之任何適宜顯影介質。適宜

地，顯影介質補充抗蝕劑組合物(或其塗層)。最適宜地，顯影介質補充抗蝕劑組合物及其曝光後對應物之溶解性，適宜地以最佳化抗蝕劑塗層之曝光部分與未曝光部分之間之對比度(即，差異溶解性及/或溶解速率)。在抗蝕劑組合物/塗層係本發明之抗蝕劑組合物/塗層之情形中，適宜地顯影介質溶解未曝光之抗蝕劑塗層化合物。

在抗蝕劑組合物(或其塗層)係負性抗蝕劑之情形中，顯影介質適宜地包含二次電子生成劑及/或基礎組份(實質上)溶於其中之溶劑，或至少比曝光後對應物更可溶。在抗蝕劑組合物(或其塗層)係正性抗蝕劑之情形中，顯影介質適宜地包含二次電子生成劑及/或基礎組份(實質上)不溶於其中之溶劑，或至少比曝光後對應物更難溶。

顯影介質可溶解或不溶解意欲藉由顯影移除之曝光或未曝光(取決於係正性或負性抗蝕劑)抗蝕劑組合物(或其塗層)之所有組份，但任何不溶(或難溶)組份仍可在基礎組份或其曝光後對應物溶解(或部分溶解)之後於混有該等不溶性組份之漿液、懸浮液或分散液中移除。

用於本發明抗蝕劑塗層之顯影介質適宜地包含有機溶劑、適宜地非極性有機溶劑、適宜地其係有機化合物或由其組成。有機溶劑係適宜地選自一或多種烴溶劑、適宜地一或多種(4-12C)烴溶劑。舉例而言，有機溶劑可選自以下中之一或多者：戊烷、己烷、辛烷、癸烷、2,2,4-三甲基戊烷、2,2,3-三甲基戊烷、全氟己烷及全氟戊烷及芳香族烴溶劑，例如甲苯、乙基甲基丙基苯、二甲苯、乙基二甲苯、二丙基苯)及甲基異丁基酮(MIBK)。在具體實施例中，用於本發明抗蝕劑塗層之顯影介質係己烷。

圖案層可考慮包含延伸穿過圖案層之凹槽陣列(即，凹槽圖案)及凸脊/突出陣列(即，圖案層之非凹槽部分)。凸脊適宜地對應於顯影劑不可溶性塗層部分，而凹槽適宜地對應於顯影劑可溶性塗層部分(即，顯影時所移除者)。

### 圖案化/經顯影基板之進一步處理

在使經曝光之抗蝕劑塗層顯影之後，下伏於圖案層之基板之表面可以許多方式中之任一或多者選擇性改性。由於選擇性改性該基板、基板表面、或其一或多個部分之步驟可無限地重複(在移除任何殘餘抗蝕劑圖案層之前或之後，且視情況在其他微影階段之後)，一或多個連續選擇性基板/表面改性步驟可接踵而至，此可視情況選自彼等在本文中詳述之任一者，或其組合。

適宜地，在該選擇性改性期間基板/經改性表面之部分係在圖案層中之凹槽附近或下伏於圖案層中之凹槽所曝光之部分(即，欲改性之下伏表面可經曝光/可見或其上僅具有保留之相對薄之抗蝕劑層)。

選擇性改性該基板/包括可涉及移除基板/基板表面之部分，添加或沈積材料至基板/基板表面(或其上)，及/或改變基板/基板表面之部分。

改性基板/表面可藉由移除基板/基板表面之部分，例如可涉及蝕刻基板/表面。在積體電路製作之情況中，通常實施該蝕刻以移除絕緣材料(例如氧化矽/二氧化矽層，例如適宜地其保護下伏導電材料)，適宜地以由此露出下伏導電材料(例如矽)。或者或另外，蝕刻可涉及蝕刻導電材料(例如矽)，例如電容器可經由深度蝕刻至矽表面中之溝槽來產生。

在製造微影遮罩(例如光罩)之情況中，該蝕刻可移除不透明材料或層以顯露輻射可穿過之下伏透明材料(例如在微影曝光期間，穿過該所得微影遮罩)。

蝕刻將適宜地選擇性蝕刻下伏於圖案層之凹槽之基板/表面之部分，而非下伏於凸脊之基板/表面之部分(其基本上經保護)。

藉由改變基板/基板表面之部分來改性基板/表面可(例如)涉及改變基板/表面之透明性(例如在生產微影遮罩中)或改變基板/表面(或其

相關部分)之電性質(例如在產生積體電路時)。在所改性之下伏基板/表面(例如彼等由凹槽曝光者)係半導體(例如矽)之情形中，改變基板/表面之電性質尤其適用。基板/表面電性質之改變可涉及基板/表面之相關部分的「摻雜」。摻雜係半導體技術領域中之熟知現象，且促進電子組件在積體電路(例如二極體、邏輯閘、電晶體等)內之創建。該等摻雜可使用此項技術中熟知之技術實施，例如擴散(例如在其中摻雜劑擴散至基板，以使去變得包埋於其中之情形中)、離子植入(例如在離子電子束將離子植入基板中之情形中)。

然而，摻雜可藉助預沈積達成，例如藉由所摻雜沈積物之磊晶生長(例如Si-Ge層之磊晶生長)。

藉由改變基板/基板表面之部分改性該基板/表面作為另一選擇或另外可涉及適宜地藉由轉變基板/表面之部分(例如，藉助熱氧化(例如導體(例如矽)之熱氧化產生絕緣體二氧化矽))形成絕緣層(或隔離層)或閘極。

藉由添加或沈積材料至基板/基板表面(或其上)來改性基板/表面可(例如)涉及絕緣材料之沈積，例如以隔離電子組件或導電元件。另一選擇為，其可涉及沈積導電材料(例如金屬電鍍等)。

任一、一些或所有上文所提及之表面改性步驟均可經部署(適宜地依次，但視情況穿插有微影步驟，例如重新塗覆、重新曝光、重新顯影)以形成多層基板，例如積體電路(例如晶粒或晶圓)。

適宜地，在某一階段處(例如一或多種表面改性之後)，移除一或多個抗蝕劑圖案層(其可為或可不為電子束抗蝕劑圖案層)。可部署此項技術中已知之各種技術用於該等移除(例如化學移除、物理移除、熱處理、輻射移除或電漿灰化或組合)，但在積體電路製作之情形中可採用電漿灰化。或者，殘餘抗蝕劑圖案層可利用溶劑(例如藉助溶解)或經由選擇性蝕刻製程來移除。

在一些實施例中，一旦移除抗蝕劑圖案層，即，可完全處理/改性整個經改性表面。

步驟(vi)允許重複表面改性步驟，以使得可實施連續表面改性步驟(在圖案層移除之前及/或之後)。另外，步驟(vi)允許所有微影步驟(步驟i-iii))、其他表面改性步驟(步驟iv))及可選圖案層移除(步驟v))步驟重複許多次。只要該方法包含至少一個涉及本發明之抗蝕劑組合物/塗層之步驟或至少一個涉及本發明之工具(例如微影遮罩)的步驟，任一或所有重複步驟即，可採用替代抗蝕劑塗層且(在適當時)替代輻射(在曝光期間)代替本發明之抗蝕劑塗層及相應輻射(在曝光期間)。或者，任一或所有重複步驟可採用本發明之抗蝕劑塗層及相應輻射。因此，很明顯重複步驟並不受限，且適宜地在積體電路及諸如此類之生產中允許在本發明範圍以外之許多方法步驟。

在製作積體電路之情況中，選擇性改性基板/表面(或其部分)可涉及前段製程(FEOL)處理(例如直接在基板(即，矽)上形成電子組件(例如電晶體))。實際上，步驟(i)至(vi)可共同地構成前段製程(FEOL)處理。應瞭解，多層基板(積體電路係一實例)可藉由多次重複步驟及視情況以及預先步驟來成形。在本發明之抗蝕劑塗層使用至少一次之情形中或在本發明方法中藉由使用該抗蝕劑塗層獲得之微影遮罩使用至少一次之情形中，係採用本發明。

上文所提及之處理選項及特徵可同樣適用於製造微影遮罩之方法(儘管關於積體電路製作之特徵明顯並非特別適於產生微影遮罩)、實施微影之方法(使用藉由本發明方法形成之微影遮罩)、製造多層基板之方法、或製作積體電路晶粒或包含複數個積體電路晶粒之積體電路晶圓之方法。

通常，步驟(vi)可緊接著係一或多個修整步驟，例如後段製程(BEOL)製程(如積體電路之製作中所用)。此可涉及導電性互連電子組

件及/或提供外部觸點端子。

很顯然，許多預先步驟可在此方法之步驟(i)之前。在具體實施例中，輸入基板自身係部分構建之積體電路晶粒(或晶圓或晶粒)，其已經受複數個預處理步驟。

根據本發明之其他態樣，提供選擇性改性基板之表面之方法，該方法包含：

i) 提供如本文所定義之經抗蝕劑塗覆之基板或將抗蝕劑塗層施加至基板；

ii) 將抗蝕劑塗層之部分曝光於輻射(例如電子束)以提供經曝光抗蝕劑塗層；

iii) 使該經曝光抗蝕劑塗層顯影以生成抗蝕劑圖案層，該抗蝕劑圖案層包含：該抗蝕劑塗層之顯影劑不可溶性塗層部分(即，凸脊)；及延伸穿過該抗蝕劑圖案層之凹槽陣列；

iv) 選擇性改性該基板、基板表面、或其下伏於該抗蝕劑圖案層之一或多個部分，

v) 視情況移除該抗蝕劑圖案層以提供經改性基板；

vi) 視情況在經改性基板上重複步驟iv)及/或步驟i)至v)一或多次(視情況利用替代抗蝕劑塗層；且在曝光期間視情況使用替代輻射)；

其中在方法之步驟(i)之前視情況使用替代抗蝕劑塗層代替抗蝕劑塗層且視情況在曝光期間使用替代輻射實施步驟(i)至(vi) (即，預先步驟(i)-(vi))，視情況重複一或多次；

其中該抗蝕劑塗層包含視情況經乾燥及/或固化抗蝕劑組合物；

其中該抗蝕劑組合物包含二次電子生成劑。

**使用利用本發明之抗蝕劑組合物產生之微影遮罩進行微影**

如先前所解釋，本發明之抗蝕劑組合物可用於產生微影遮罩。

微影遮罩係適宜地藉由本發明之微影方法產生，其可視情況涉及提供微影遮罩所需之任何其他處理步驟。微影遮罩包含遮罩圖案(其適宜地係欲使用該遮罩產生之圖案層之預期凸脊圖案的負性或正性影像)。遮罩圖案適宜地特徵在於表面/基板透明之區域與表面/基板不透明之區域並置。此一遮罩通常用於實施如本文所定義之微影之方法(其中步驟ii)涉及經由微影遮罩曝光)。遮罩之透明及不透明區域之組合適宜地允許相關輻射(用於曝光抗蝕劑塗層，無論是否係本發明中之一者)穿過透明區域(且由此曝光抗蝕劑塗層)且被不透明區域阻擋(由此留下未曝光之抗蝕劑塗層部分)。然後可將經曝光之抗蝕劑塗層照常顯影以獲得抗蝕劑圖案層。

由於該等微影遮罩由於其包含超高解析度之遮罩圖案而自本發明受益，因此可使用該等遮罩產生適宜地超高解析度抗蝕劑圖案層。該等遮罩可結合涉及本發明之抗蝕劑塗層之步驟或在不存在該等步驟下用於本文所定義之任一方法中。

根據本發明之其他態樣，提供製造微影遮罩(例如光罩)之方法，該方法包含：

i) 提供如本文所定義之經抗蝕劑塗覆之基板或將抗蝕劑塗層施加至基板(適宜地適用於微影中之基板)；

ii) 將抗蝕劑塗層之部分曝光於輻射(例如電子束)以提供經曝光抗蝕劑塗層；

iii) 使該經曝光抗蝕劑塗層顯影以生成抗蝕劑圖案層，該抗蝕劑圖案層包含：該抗蝕劑塗層之顯影劑不可溶性塗層部分(即，凸脊)；及延伸穿過該抗蝕劑圖案層之凹槽陣列；

iv) 視情況選擇性改性該基板、基板表面、或其下伏於該抗蝕劑圖案層之一或多個部分(適宜地使得基板或基板表面之經改性部分相對於初始基板或基板或基板表面之未改性部分針對預定類型之輻射

(例如，光微影中所用之輻射)具有增加或降低之透明度)；

v) 視情況移除該抗蝕劑圖案層以提供經改性基板；

其中該抗蝕劑塗層包含視情況經乾燥及/或固化抗蝕劑組合物；

其中該抗蝕劑組合物包含二次電子生成劑。

根據本發明之其他態樣，提供微影遮罩(例如光罩)，其可藉由本文所定義之製造微影遮罩(例如光罩)之方法獲得、已藉由該方法獲得或直接藉由該方法獲得。

在本發明之一態樣中，提供具有遮罩圖案之微影遮罩，該遮罩圖案之解析度係如本文中關於自本發明之微影方法所獲得之產物所定義。

最適宜地，微影遮罩係光罩，其適用於光微影(即，在輻射係電磁輻射、適宜地UV或可見光之情形中)。

### 多層基板

根據本發明之其他態樣，提供製造多層基板之方法，該方法包含：

i) 提供經抗蝕劑塗覆之基板或將抗蝕劑塗層施加至基板(該抗蝕劑塗層可為適於經由微影遮罩(例如，光阻劑)曝光之任何抗蝕劑塗層)；

ii) 藉助如本文所定義(或可藉由本文所定義方法獲得)之微影遮罩(例如光罩)將抗蝕劑塗層之部分曝光於輻射(例如UV或可見光)以提供經曝光抗蝕劑塗層；

iii) 使該經曝光抗蝕劑塗層顯影以生成抗蝕劑圖案層，該抗蝕劑圖案層包含：該抗蝕劑塗層之顯影劑不可溶性塗層部分(即，凸脊)；及延伸穿過該抗蝕劑圖案層之凹槽陣列；

iv) 選擇性改性該基板、基板表面、或其下伏於該抗蝕劑圖案層之一或多個部分，

v) 移除該抗蝕劑圖案層以提供經改性基板；

vi) 視情況在該經改性基板上重複步驟iv)及/或步驟i)至v)一或多次(利用本發明之抗蝕劑塗層或替代抗蝕劑塗層，例如光阻劑；且視情況使用輻射、視情況電子束，在曝光期間利用或不利用微影遮罩或替代輻射，例如可見或紫外光)；

其中在方法之步驟(i)之前視情況使用本發明之抗蝕劑塗層或替代抗蝕劑塗層且在曝光期間使用電子束輻射或替代輻射實施此方法及/或實施微影之方法的步驟(i)至(vi) (即，預先步驟(i)-(vi))，視情況重複一或多次；

其中該抗蝕劑塗層包含視情況經乾燥及/或固化抗蝕劑組合物；

其中該抗蝕劑組合物包含二次電子生成劑。

根據本發明之其他態樣，提供製造多層基板之方法，該方法包含：

i) 提供如本文所定義之經抗蝕劑塗覆之基板或將抗蝕劑塗層施加至基板；

ii) 將抗蝕劑塗層之多個部分曝光於輻射(例如電子束)以提供經曝光抗蝕劑塗層；

iii) 使該經曝光抗蝕劑塗層顯影以生成抗蝕劑圖案層，該抗蝕劑圖案層包含：該抗蝕劑塗層之顯影劑不可溶性塗層部分(即，凸脊)；及延伸穿過該抗蝕劑圖案層之凹槽陣列；

iv) 選擇性改性該基板、基板表面、或其下伏於該抗蝕劑圖案層之一或多個部分，

v) 移除該抗蝕劑圖案層以提供經改性基板；

vi) 視情況在該經改性基板上重複步驟iv)及/或步驟i)至v)至少一次(視情況利用替代抗蝕劑塗層；且在曝光期間視情況使用替代輻射)；

其中在方法之步驟(i)之前視情況使用本發明之抗蝕劑塗層或替代抗蝕劑塗層且在曝光期間使用電子束輻射或替代輻射實施此方法及/或實施微影之方法的步驟(i)至(vi) (即，預先步驟(i)-(vi))，視情況重複一或多次；

其中該抗蝕劑塗層包含視情況經乾燥及/或固化抗蝕劑組合物；

其中該抗蝕劑組合物包含二次電子生成劑。

根據本發明之其他態樣，提供製造多層基板之方法，該方法包含：

i) 提供如本文所定義之經抗蝕劑塗覆之基板或將抗蝕劑塗層施加至基板；及

ii) 將抗蝕劑塗層之部分曝光於輻射(例如電子束)以提供經曝光抗蝕劑塗層；

或

i) 提供經抗蝕劑塗覆之基板或將抗蝕劑塗層施加至基板(其中該抗蝕劑塗層係如本文所定義或係適於經由微影遮罩(例如，光阻劑)曝光之任一替代抗蝕劑塗層)；及

ii) 藉助如本文所定義(或可藉由本文所定義方法獲得)之微影遮罩(例如光罩)將抗蝕劑塗層之部分曝光於輻射(例如UV或可見光)以提供經曝光抗蝕劑塗層；

及

iii) 使該經曝光抗蝕劑塗層顯影以生成抗蝕劑圖案層，該抗蝕劑圖案層包含：該抗蝕劑塗層之顯影劑不可溶性塗層部分(即，凸脊)；及延伸穿過該抗蝕劑圖案層之凹槽陣列；

iv) 選擇性改性該基板、基板表面、或其下伏於該抗蝕劑圖案層之一或多個部分，

v) 移除該抗蝕劑圖案層以提供經改性基板；

vi) 視情況在該經改性基板上重複步驟iv)及/或步驟i)至v)一或多次(利用本發明之抗蝕劑塗層或替代抗蝕劑塗層，例如光阻劑；且視情況使用輻射、視情況電子束，在曝光期間利用或不利用微影遮罩或替代輻射，例如可見或紫外光)；

其中在方法之步驟(i)之前視情況使用本發明之抗蝕劑塗層或替代抗蝕劑塗層且在曝光期間使用電子束輻射或替代輻射實施此方法之步驟(i)至(vi) (即，預先步驟(i)-(vi)，視情況使用兩個步驟(i)/(ii)組合中之任一者)及/或實施微影之方法的步驟(i)至(vi)，視情況重複一或多次；

其中該抗蝕劑塗層包含視情況經乾燥及/或固化抗蝕劑組合物；

其中該抗蝕劑組合物包含二次電子生成劑。

根據本發明之其他態樣，提供多層基板可藉由如本文所定義之製造多層基板之方法獲得、已藉由該方法獲得或直接藉由該方法獲得。

### 積體電路晶圓及晶粒

本發明提供製作積體電路晶粒或包含複數個積體電路晶粒之積體電路晶圓之方法，該或每一晶粒包含複數個電子組件，其中該方法包含：

i) 提供如本文所定義之經抗蝕劑塗覆之基板或將抗蝕劑塗層施加至基板；及

ii) 將抗蝕劑塗層之部分曝光於輻射(例如電子束)以提供經曝光抗蝕劑塗層；

或

i) 提供經抗蝕劑塗覆之基板或將抗蝕劑塗層施加至基板(該抗蝕劑塗層可為適於經由微影遮罩(例如，光阻劑)曝光之任何抗蝕劑塗層)；及

ii) 藉助如本文所定義(或可藉由本文所定義方法獲得)之微影遮罩(例如光罩)將抗蝕劑塗層之部分曝光於輻射(例如UV或可見光)以提供經曝光抗蝕劑塗層；

及

iii) 使該經曝光抗蝕劑塗層顯影以生成抗蝕劑圖案層，該抗蝕劑圖案層包含：該抗蝕劑塗層之顯影劑不可溶性塗層部分(即，凸脊)；及延伸穿過該抗蝕劑圖案層之凹槽陣列；

iv) 改性該基板、基板表面、或其下伏於該抗蝕劑圖案層之一或多個部分(此可涉及導電性互連該或每一晶粒之電子組件與導體)；

v) 移除該抗蝕劑圖案層以提供經改性基板；

vi) 視情況在該經改性基板上重複步驟iv)及/或步驟i)至v)一或多次(利用本發明之抗蝕劑塗層或替代抗蝕劑塗層，例如光阻劑；且視情況使用輻射(例如電子束)，在曝光期間利用或不利用微影遮罩或替代輻射，例如可見或紫外光)；

vii) 視情況導電性互連該或每一晶粒之電子組件與導體(若先前未在一或多個基板/基板表面改性步驟期間實施)以提供具有外部觸點端子之積體電路；

viii) 視情況實施一或多個其他修整 步驟；

ix) 視情況將積體電路晶粒自包含複數個積體電路晶粒之晶圓分離。

在方法之步驟(i)之前視情況使用本發明之抗蝕劑塗層或替代抗蝕劑塗層且在曝光期間使用電子束輻射或替代輻射實施此方法之步驟(i)至(vi) (即，預先步驟(i)-(vi)，視情況使用兩個步驟(i)/(ii)組合中之任一者)及/或實施微影之方法的步驟(i)至(vi)，視情況重複一或多次。

抗蝕劑塗層適宜地包含視情況經乾燥及/或固化抗蝕劑組合物；

其中該抗蝕劑組合物包含二次電子生成劑。

在具體實施例中，步驟(i)及(ii)包含：

i) 提供如本文所定義之(電子束)經抗蝕劑塗覆之基板或將(電子束)抗蝕劑塗層施加至基板；及

ii) 將(電子束)抗蝕劑塗層之部分曝光於電子束輻射，以提供經曝光之(電子束)抗蝕劑塗層。

在具體實施例中，步驟(i)及(ii)包含：

i) 提供經抗蝕劑塗覆之基板或將抗蝕劑塗層施加至基板(該抗蝕劑塗層可為適於經由微影遮罩(例如，光阻劑)曝光之任何抗蝕劑塗層)；及

ii) 藉助如本文所定義(或可藉由本文所定義方法獲得)之微影遮罩(例如光罩)將抗蝕劑塗層之部分曝光於輻射(例如UV或可見光)以提供經曝光抗蝕劑塗層；

關於製作積體電路晶粒或包含複數個積體電路晶粒之積體電路晶圓之此方法的特徵(包括可選、適宜且較佳特徵)係關於上文中實施微影(例如電子束)之方法所述。

然而，重要的是應理解積體電路晶粒可涉及許多處理步驟，且可涉及多層基板之生產。

如熟悉此項技術者所瞭解，生產積體電路(用於納入電路板中)通常涉及晶圓處理(即，矽晶圓之處理)、晶粒製備(例如自經處理晶圓切割/分離個別晶粒)、積體電路封裝(其中每一晶粒係封裝，以使得其可用於電路板中)以及適宜地亦積體電路測試。

儘管晶圓處理在此項技術中已充分理解，但值得注意的是在某些實施例中，晶圓處理包含濕清洗；光微影；離子植入；乾式蝕刻及/或濕式蝕刻；電漿灰化；熱處理(例如退火或熱氧化)；化學氣相沈積(CVD)、物理氣相沈積(PVD)、分子電子束磊晶(MBE)及/或電化學沈

積(ECD)；晶圓測試(例如以驗證電性能)；及晶圓背面研磨(以降低晶圓及所得晶粒及晶片之厚度)。本發明之方法、抗蝕劑組合物/塗層、及微影遮罩適宜地在晶圓處理期間使用至少一次。在晶圓處理期間使用本發明之抗蝕劑塗層之情形中，適宜地至少一個光微影操作(其組合基板抗蝕劑塗覆、曝光及顯影)由使用本發明之抗蝕劑塗層代替光阻劑之本發明之微影操作(例如電子束)替換。在晶圓處理期間使用由使用本發明之抗蝕劑塗層產生之微影遮罩(即，一個特徵在於僅可使用本發明達成之解析度位準)之情形中，適宜地至少一個光微影操作由在曝光期間利用該微影遮罩之微影操作(其自身可涉及光微影或任何其他類型之微影，包括電子束，但最佳光微影)替代。然而，應瞭解甚至若本發明之抗蝕劑塗層或微影遮罩僅使用一次(或以產生僅單一層或僅單一電子組件或單一組電子組件)，亦可實現本發明之益處，且可想像任何其他微影操作(例如光微影)可採用製作積體電路技術中已知之標準技術。因此，本發明之方法提供實施任一或所有重複步驟(且甚至任一或所有任何預先步驟)而不利用本發明之塗層或微影遮罩之選項。

如上文所提及，方法之步驟(i)-(vi)可構成前段製程(FEOL)處理。視情況，此處理至少在某種程度上確實涉及導電性互連該或每一晶粒之電子組件。然而，最適宜地，步驟vii)至ix)構成後段製程(BEOL)處理。

適宜地導電性互連電子組件涉及金屬化。適宜地，導電性互連電子組件涉及產生由一或多個電介質(即，絕緣)層隔開之金屬互連線，其中絕緣材料通常二氧化矽(通常藉由矽之熱氧化形成)或矽酸鹽玻璃，但該材料並無限制。

金屬化可涉及生成金屬線(例如銅或鋁線)之網路。此一製程可適宜地涉及：a)用金屬(例如銅或鋁)毯覆式塗覆經改性基板，圖案化(例

如使用微影以生成抗蝕劑圖案層)，蝕刻下伏於抗蝕劑圖案層之金屬(即，以產生離散金屬線)，及形成或沈積絕緣材料於金屬線上。應瞭解，例如，在需要多層金屬線以生成可行積體電路之情形中，一些或所有該等金屬線層可替代的在表面改性步驟期間(其可涉及此相同程序)形成。

在產生晶粒之晶圓之後，晶粒切割可確保分離所有晶粒準備進行包裝。

藉由本發明方法產生之晶圓及晶粒的特徵在於高性能，此尤其由於所獲得之高解析度。其亦可小於標準IC晶粒。

### **積體電路封裝**

熟悉積體電路領域之技術人員使用標準車間技術同樣能夠自積體電路晶粒產生積體電路封裝。然而，本發明提供製造積體電路封裝、包含複數個接腳之積體電路封裝及具有導電性連接至相應複數個接腳之外部觸點端子的積體電路晶粒之方法，其中該方法包含：

i) 提供如本文所定義之積體電路晶粒或及藉由製作如本文所定義之積體電路晶粒之方法製作積體電路晶粒；

ii) 將該積體電路晶粒附接至封裝基板，其中該封裝基板包含電觸點，該等電觸點中之每一者視情況連接或可連接至相應接腳；

iii) 該積體電路晶粒之該等外部觸點端子中之每一者導電性連接至封裝基板之相應電觸點；

iv) 視情況(且若需要)將該封裝基板之該等電觸點連接至相應接腳；

v) 囊封該積體電路晶粒。

### **導電性連接晶粒及封裝基板**

通常，該方法涉及藉由此項技術中已知之各種方法中之一者(例如線接合、超音波接合、覆晶、晶圓接合或連接片(tab)接合)將晶粒

導電性連接至封裝基板。

連接接腳致使IC實用且簡單的併入至電路板中。因此，該方法適宜地涉及經由適當觸點將IC封裝接腳電連接至晶粒。通常，連接接腳係囊封器件之一部分，且因此此步驟可與囊封步驟組合。

晶粒可為空氣/濕氣敏感的，因此為何其通常經囊封。經囊封IC封裝適宜地烘烤、電鍍、雷射標記及修整。最後，IC封裝適宜地以電子方式測試用於品質保證。

### 電路板、電子器件或系統

適宜地，納入本發明之積體電路封裝(具有複數個接腳)之電路板可容易地藉由簡單地將積體電路封裝導電性連接至電路板來產生。

此外，該電路板可容易地併入至如本文所定義之電子器件或系統中。因此，為或併入本發明之電子器件或系統之消費產品獲得由本發明方法及本文所述之新穎抗蝕劑塗層提供之高解析度(及其他顯著優點)積體電路之益處。

### 組合物之用途

根據本發明之其他態樣，提供抗蝕劑組合物之用途，其用於用本發明之抗蝕劑塗層塗覆基板；用於圖案化基板；在電子束微影中作為抗蝕劑塗層；用於選擇性改性基板之表面；用於製造微影遮罩(例如彼等用於實施微影或產生積體電路等者)；用於製造多層基板；用於製作積體電路晶粒；用於製作積體電路晶圓；用於製造積體電路封裝；用於製造電路板；或用於製造電子器件或系統。

### 電子組件

本發明亦提供之包含如本文所定義之經電鍍基板或由其組成之電子組件。此外，本發明提供如本文所定義之抗蝕劑組合物、經抗蝕劑塗覆之材料、經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料、圖案化基板或經電鍍基板用於產生電子組件之用途。在此一態樣中，相關經電鍍基板適宜

地的一些或所有圖案層之凹槽內包含導電電鍍材料。

電子組件可為此項技術中已知之可受益於本發明抗蝕劑技術之任何適宜電子組件。例如，該電子組件可為電路板(例如印刷電路板或積體電路板)、微晶片或觸控螢幕(例如用於行動電話、平板電腦、螢幕等)。

### 特定用途及益處

如上文所提及，本發明提供二次電子生成劑或抗蝕劑組合物用於獲得任何上文所提及益處中之一或多者的用途。具體而言，本發明之抗蝕劑組合物允許增加抗蝕劑組合物或其塗層之曝光敏感性；降低入射曝光輻射之能量及/或強度；增加電子束曝光期間之寫入速度；降低抗蝕劑塗層厚度；增加蝕刻抗性；及增加解析度。本發明之抗蝕劑組合物亦具有優良儲放壽命、以及對基礎基板、尤其適用於產生電子組件之基礎基板之良好黏著。

本發明之一態樣提供如本文所定義之二次電子生成劑或抗蝕劑組合物用於在抗蝕劑塗層曝光於輻射及/或一次電子期間擴增二次電子之產生的用途。

### 實例

現在，將藉助以下其他、非限制實例來進一步闡述本發明。

### 材料及設備

聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) ( $M_w \sim 996$  kDa)係自Sigma Aldrich獲得。聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)係用作抗蝕劑聚合物(或基礎聚合組份)，但熟悉此項技術者應瞭解，此係可有效地與本發明結合使用之許多適宜抗蝕劑聚合物中之一者。

氯金酸四水合物( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )(在下文中稱為 $\text{HAuCl}_4$ )係自Sigma Aldrich獲得。氯金酸出於以下兩個原因在模型研究中用作二次電子生成劑：1) 金之電子軌道雲緻密且因此在檢查時驗證奈米結構中之困

難顯著降低；及2)氧化態穩定且當抗蝕劑在180°C之溫度下軟烘烤時應無變化。然而，熟悉此項技術者應瞭解，尤其考慮到本文所列之預測模型，此具體二次電子生成劑係普遍適用原則之說明，且審慎地改變本文所揭示之抗蝕劑組合物以獲得本發明之整個範圍之抗蝕劑組合物在熟悉此項技術者之能力內。

新戊四醇四丙烯酸酯係自Sigma Aldrich獲得。新戊四醇四丙烯酸酯在負型抗蝕劑組合物中用作交聯劑。

溶劑(例如丙酮、茴香醚及2-丙醇)所有均係商業來源且以所供應狀態使用。

矽晶圓基板(晶圓500  $\mu\text{m}$  thick) 10 mm  $\times$  10 mm係來自University wafer.com之商業來源且以所供應狀態使用。

旋塗設備包括SCS G3P-8旋轉塗覆機，具有8英吋碗且旋轉速度為100 rpm至10000 rpm。

FEI Sirion掃描電子顯微鏡(SEM)用於提供電子束源。

MIBK(甲基異丁基酮)係商業來源且以所供應狀態使用。MIBK係用作顯影介質以移除曝光後任何顯影劑可溶性抗蝕劑塗層。

顯影後圖案化基板係使用Leica光學顯微鏡使用10x物鏡來檢查及分析。

在本文中，揭示各種正型及負型抗蝕劑組合物以及其製造方法。

### 實例1 -正型抗蝕劑組合物之形成

所有正型抗蝕劑膜均係自茴香醚及丙酮(分別為1 g及50 mg)澆鑄。

為製造所有正性抗蝕劑調配物，將30 mg PMMA顆粒添加至1 g 茴香醚並將其於1500 rpm下使用IKA振盪器振盪24小時，將此重複四次以獲得四份試樣。為製備每一奈米複合物抗蝕劑，將3 mg  $\text{HAuCl}_4$

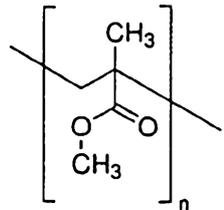
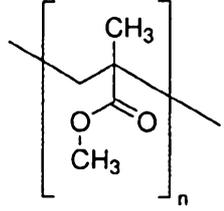
添加至 50 mg 丙酮， $\text{HAuCl}_4$  可溶於丙酮中且其將混合。一旦此完成，則將此混合物引入至 PMMA/茴香醚試樣中之一者。將其於 1000 rpm 下振盪 2 分鐘以確保其充分混合。此利用 6 mg 及 9 mg  $\text{HAuCl}_4$  重複。此程序獲得包含聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 及氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 之金屬有機奈米複合物材料(如表 1 中所示)。

PMMA (%)	$\text{HAuCl}_4$ (%)	PMMA (mg)	$\text{HAuCl}_4$ (mg)	總計(mg)
100	0	30	0	30
90	10	30	3	33
84	16	30	6	36
77	23	30	9	39

表 1：正型抗蝕劑調配物。

#### 實例 1A - 正型抗蝕劑組合物之其他形成

正型奈米複合物抗蝕劑之其他實例包含聚(甲基丙烯酸甲酯及四氯化鈦、三氯化銻、三氯化鉍及氯化汞。由此，抗蝕劑聚合物係基於 PMMA 之奈米複合物抗蝕劑，其與 PMMA 相比時展現不同物理性質。分子之物理幾何結構顯示於表 1A 中。

 <p>PMMA，分子量 96K.</p>	<p><math>\text{TiCl}_4</math> 四氯化鈦</p>
 <p>PMMA，分子量 96K.</p>	<p><math>\text{InCl}_3</math> 三氯化銻</p>

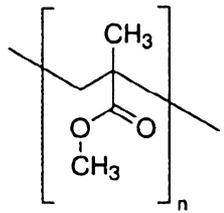
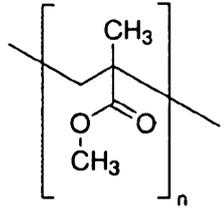
 <p>PMMA，分子量96K.</p>	<p><math>YCl_3</math> 三氯化鈮</p>
 <p>PMMA，分子量96K.</p>	<p><math>HgCl_2</math> 氯化汞</p>

表1A：用於製作UoM正型抗蝕劑之分子的示意圖。

製作製程係如下：為製作所有正性抗蝕劑調配物，將50 mg PMMA<sub>96K</sub>顆粒添加至1 g茴香醚並將其攪拌12小時。為製備每一奈米複合物抗蝕劑，將12.5mg  $TiCl_4$ 或 $HgCl_2$ 添加於100 mg丙酮中，因為 $TiCl_4$ 及 $HgCl_2$ 可溶於丙酮中。已發現， $InCl_3$ 及 $YCl_3$ 可溶於甲氧基乙醇中。因此，將12.5 mg  $InCl_3$ 或 $YCl_3$ 引入至200 mg甲氧基乙醇。一旦此完成，則將此混合物引入至PMMA/茴香醚試樣中之一者。將其振盪2分鐘以確保其充分混合。表1B顯示正型奈米複合物抗蝕劑之調配物。

PMMA (mg)	$TiCl_4$ (mg)	$InCl_3$ (mg)	$YCl_3$ (mg)	$HgCl_2$ (mg)
50	12.5	0	0	0
50	0	12.5	0	0
50	0	0	12.5	0
50	0	0	0	12.5
50	0	0	0	0

表1B：奈米複合物抗蝕劑調配物。

含有 $TiCl_4$ 及 $HgCl_2$ 之正型抗蝕劑膜係自茴香醚及丙酮(分別為1 g及100 mg)澆鑄，而含有 $InCl_3$ 及 $YCl_3$ 之正型抗蝕劑膜係自茴香醚及甲氧基乙醇(分別為1 g及200 mg)澆鑄。

## 實例2 – 負型抗蝕劑組合物之形成

負型抗蝕劑膜係自茴香醚及2丙醇(分別為1 g及50 mg)澆鑄。

為製作負型抗蝕劑，重複產生PMMA/茴香醚試樣之程序，簡單地將12 mg新戊四醇四丙烯酸酯添加至混合物中並將其於1000 rpm下振盪5分鐘。新戊四醇四丙烯酸酯可溶於此混合物中。然後重複HAuCl<sub>4</sub>/丙酮程序，但用50 mg 2丙醇代替50 mg丙酮(丙酮破壞新戊四醇四丙烯酸酯材料)以產生HAuCl<sub>4</sub>/2丙醇混合物並將引入至PMMA/茴香醚/新戊四醇四丙烯酸酯混合物並將其於1000 rpm下振盪5分鐘。此程序獲得包含聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)、氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O)及新戊四醇四丙烯酸酯(PET)材料之金屬-有機奈米複合物材料(如表2中所示)。

PMMA (%)	HAuCl <sub>4</sub> (%)	PET (%)	PMMA (mg)	HAuCl <sub>4</sub> (mg)	PET (mg)	總計 (mg)
71.5	0	28.5	30	0	12	42
63.4	10	26.6	30	3	12	45
59	16	25	30	6	12	48
53.5	23	23.5	30	9	12	51

表2：負型抗蝕劑調配物。

## 實例3 – 經抗蝕劑塗覆之材料之形成

正型及負型抗蝕劑均旋塗於10 mm × 10mm矽基板上。將抗蝕劑使用4000 rpm之旋轉循環旋塗60秒，其隨後於180°C下軟烘烤3分鐘，以使澆鑄溶劑蒸發。所得所有抗蝕劑膜均具有100 nm之厚度。自20 40 μm正方形矩陣測定用於獲得每一抗蝕劑之曝光清除劑量的測試圖案。該等係利用一劑量範圍以1秒之遞增步長曝光，且因此可測定每一抗蝕劑之清除劑量。

### 實例3A – 利用實例1A之組合物形成經抗蝕劑塗覆之材料

將實例1A之正型奈米複合物抗蝕劑各自旋塗於10 mm×10 mm矽基板上。將抗蝕劑使用4000 rpm之旋轉循環旋塗60秒，其隨後於180 °C下軟烘烤2分鐘，以使澆鑄溶劑蒸發。所得所有抗蝕劑膜均具有100 nm之厚度。自50 nm×200 μm方塊(方塊寬度為50 nm)之一維矩陣測定每一抗蝕劑材料之曝光清除劑量，每一結構具有250 nm之時期。該等係利用1至10之劑量範圍以0.1 μC/cm<sup>2</sup>之遞增步長曝光，且此測試圖案顯示於圖5A中。

#### 實例4 – 經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料之形成(即，電子束曝光)

然後將所有抗蝕劑使用FEI Sirion掃描電子顯微鏡(SEM)曝光。經曝光圖案係使用30 KeV加速電壓、50 pA之探針電流寫入，線掃描為1.68 mS且步長為8.5 nm。每一圖案係使用100 μm之寫入場曝光。

#### 實例4A – 自實例3A之經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料的形成

然後將實例3A之所有抗蝕劑使用FEI Sirion掃描電子顯微鏡(SEM)曝光。經曝光圖案係使用30 KeV加速電壓、25 pA之探針電流寫入，駐留時間為3 μS且步長為6.1 nm。自該等曝光參數，經計算基礎劑量為201 μC/cm<sup>2</sup>。每一圖案係使用200 μm之寫入場曝光。

#### 實例5 – 圖案化基板之形成(即，使經曝光之抗蝕劑塗層顯影)

每一抗蝕劑使用MIBK (甲基異丁基酮)溶液顯影30 s，隨後利用N<sub>2</sub>吹乾。在所有抗蝕劑中所製作之所有圖案均使用Leica光學顯微鏡使用10x物鏡檢查。

#### 實例5A – 圖案化基板自實例4A之曝光抗蝕劑之形成

具有分子量為96K之PMMA的每一PMMA奈米複合物抗蝕劑係使用比率為1:3之MIBK (甲基異丁基酮)及IPA之溶液顯影30 s，隨後利用N<sub>2</sub>吹乾。此係工業及研究機構之標準製程且將作為基準點用於比較。

#### 實例6 – 預測模型

蒙地卡羅模擬

所呈現之蒙地卡羅模擬係基於Joy開發之模型<sup>[1]</sup>。當電子碰入射於抗蝕劑膜上，其與分子一起在整個抗蝕劑中以彈性方式及以非彈性方式散射。該兩個散射事件係由兩個不同的方程式來管理。彈性散射係由經屏蔽拉塞福(Rutherford)截面測定，

$$\sigma_{\text{彈性}} = \frac{Z^2}{E^2} \frac{4\pi}{\alpha(1+\alpha)} \left( \frac{E+511}{E+1024} \right)^2 \text{ cm}^2 / \text{原子} , \quad (2)$$

其中 $E$ 係電子能量(以keV表示)， $Z$ 係材料之原子序數(且視情況可由 $Z_{\text{eff}}$ 視情況視情況乘以適當校正常數代替)且 $\alpha$ 係屏蔽因子，此補償由於電荷由電子雲圍繞而使電子並未「看到」所有原子電荷之事實。平均自由行程係自以下給出之散射截面來計算

$$\lambda_{\text{彈性}} = \frac{A}{N_a \rho \sigma_{\text{彈性}}} , \quad (3)$$

其中 $A$ 係材料之原子量且 $N_a$ 係亞佛加德羅數(Avogadro's number)。然而，非彈性散射必須使用不同關係式，此乃因自此散射事件產生二次電子(SE)之機率高。因此，非彈性散射截面係使用以下計算

$$\frac{d\sigma_{\text{非彈性}}}{d\Omega} = \frac{\pi e^4}{E^2} \left( \frac{1}{\Omega^2 + (1-\Omega)^2} \right) , \quad (4)$$

其中 $\Omega E$ 係所產生二次電子之能量。非彈性散射事件使得一次電子偏離由以下給出之角度 $\alpha$ ，

$$\sin^2 \alpha = \frac{2\Omega}{2+t-t\Omega} , \quad (5)$$

其中 $t$ 係電子之動能(以其靜止質量為單位)。然而，所產生之二次電子以由以下給出之角度 $\gamma$ 碰撞離開

$$\sin^2 \gamma = \frac{2(1-\Omega)}{2+t\Omega} , \quad (6)$$

一旦計算出非彈性散射截面，則必須使用以下計算電子之平均自由行程，

$$\lambda_{\text{非彈性}} = \frac{A}{N_a Z \rho \sigma_{\text{非彈性}}} , \quad (7)$$

電子在抗蝕劑中之總平均自由行程係彈性及非彈性平均自由行程之總和

$$\frac{1}{\lambda_{\text{總和}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{彈性}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{非彈性}}} \quad (8)$$

根據平均自由行程之值，可計算電子在其再次碰撞之前將行進之統計距離。此係使用由以下給出之步長方程式達成，

$$s = -\lambda \ln(RND) \quad (9)$$

其中 $\lambda$ 係總平均自由行程且RND係介於0與1之間之隨機數。此給出步長之分佈，其中平均步長為 $\lambda$ 。

蒙地卡羅模擬之最終步驟係計算在散射事件期間電子所損失之能量。此係使用經修改之貝特方程式(Bethe equation)實施，其管理材料之阻擋本領且由以下給出，

$$\frac{dE}{dS} = 78500 \frac{Z}{AE} \ln \left( \frac{1.166(E+0.85J)}{J} \right) \quad (10)$$

其中 $J$ 係材料之平均電離電位。平均電離電位闡述電子在既定材料中經歷之能量損失，其可由以下計算，

$$J = 9.76(Z) + \frac{58.5}{Z^{0.19}} \quad (11)$$

每次電子散射，計算此能量損失值並自電子之電流能量減去。一旦電子之能量低於0.5 KeV，不再追蹤該電子，此乃因其在材料中行進之距離可忽略。

為將奈米複合物材料納入基礎材料，使用加權平均分佈，此處將兩種材料之百分比(以重量計)與隨機數產生器相比較以計算對於每一步驟而言電子有效散射掉之材料。

$$\sigma_{\text{總和}} = \omega \sigma_{\text{HAuCl}_4} + (1-\omega) \sigma_{\text{PMMA}} \quad (12)$$

其中 $\omega$ 係HAuCl<sub>4</sub>對PMMA之相對重量。

此處模型化之電子束抗蝕劑具有100 nm之厚度。所有抗蝕劑系統均係於600 nm矽上且其物理性質在表3中給出。

物理性質	PMMA	HAuCl <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O	矽
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.19	2.89	2.33
有效原子序數	5.85	40.76	14
平均原子量(g/mol)	100.116	409	28.0855
平均電離電位 (eV)	74	217	174

表3：蒙地卡羅模型中所用材料之物理性質。

每一材料之密度、平均原子序數[在定義本發明時，如在以上非實例章節中一樣]及平均原子量均已熟知<sup>[2][3][4]</sup>，而平均電離電位係根據方程式11計算。此處使用之蒙地卡羅模擬可在參考文獻[5]及[6]中發現。模擬使用之入射電子束具有高斯分佈，其中光斑大小具有3 nm之直徑。

用於模型化PMMA、加載有3 mg、6 mg及9 mg HAuCl<sub>4</sub>之PMMA之電子數分別為2016、1558、1120及784。經計算此電子數對於PMMA及加載有3 mg、6 mg及9 mg HAuCl<sub>4</sub>之基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑而言分別等於72 μC/cm<sup>2</sup>、56 μC/cm<sup>2</sup>、36 μC/cm<sup>2</sup>及28 μC/cm<sup>2</sup>之劑量且此係用於曝光該等材料之校正劑量。模擬運行1,000,000次並進行平均以降低統計誤差。

#### 實例6A – 基於實例1A之其他蒙地卡羅模擬

所呈現之蒙地卡羅模擬係基於Joy開發之模型<sup>[1]</sup>。此處模型化之電子束抗蝕劑具有100 nm之厚度。所有抗蝕劑系統均係於600 nm矽上且其物理性質在表3A中給出。

物理性質	PMMA	TiCl <sub>4</sub>	InCl <sub>3</sub>	YCl <sub>3</sub>	HgCl <sub>2</sub>	矽
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.19	1.726	3.4	2.67	5.43	2.33
有效原子序數	5.85	23.123	32.68	26.509	61.1	14
平均原子量(g/mol)	100.116	189.679	221.18	195.26	271.52	28.0855
平均電離電位 (eV)	74	257.88	349.1	290.11	623.12	174

表3A：蒙地卡羅模型中所用材料之物理性質。

每一材料之密度、有效原子序數及平均原子量均已熟知。模擬使用之入射電子束具有 $3\sigma$ 之高斯分佈，其中光斑大小具有3 nm之直徑。模擬利用100,000個電子運行且運行1,000,000次並進行平均以降低統計誤差。

### 結果及討論1 – 實例1、2、3、4、5及6之抗蝕劑

圖1顯示以下各項內部之內部電子散射相互作用：(a) 曝光於30 KeV加速電壓之PMMA (代表對照或標準抗蝕劑)；及(b)加載有23% H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub>且曝光於30 KeV加速電壓之PMMA膜(即，摻雜有二次電子生成劑之奈米複合物抗蝕劑)。在所有情況中，電子發散遠離入射電子束。自圖1(b)觀察到，經二次電子生成劑摻雜之奈米複合物抗蝕劑與圖1(a)中所示之PMMA抗蝕劑相比經歷增加之電子散射且此可看出，此乃因電子點擴散係相同的。

此係由於H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub>之密度高於PMMA材料之密度，此歸因於分子之原子間之平均自由行程較小。因此，當一次電子(PE)行進穿過抗蝕劑膜時經歷更多碰撞。此一結果係PE損失少量能量，對於H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub>之情形而言每次碰撞係217eV，而與此相比PMMA材料係74 eV。在每一次碰撞時，入射PE損失越來越多的能量且其將減慢並停止移動。隨著與PE相關之能量極大降低，產生二次電子(SE)，由於H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub>材料之 $Z_{\text{eff}}$ 顯著大於PMMA，外層軌道殼中之電子可用，且因此非彈性散射事件之機率高。該等SE將經歷增加數量之散射事件(由於其相關能量顯著低於PE之能量)且該等碰撞生成甚至更多SE。此甚為重要，如自圖1(a)及1(b)可看出，SE以大於80°之角度以任意軌跡散射遠離一次電子束。該等電子使經二次電子生成劑之奈米複合物抗蝕劑橫向曝光。此係為何SE在產生奈米結構中起主要作用的原因。因此，此將具有生產更快速之抗蝕劑材料之影響，由於為製作次100 nm結構，將需要較低曝光劑量。

圖2係顯示在濃度為0重量%、10重量%、16重量%、23重量%、28重量%、33重量%、38及50重量%HAuCl<sub>4</sub>之各種100 nm厚基於PMMA之抗蝕劑膜中所生成之二次電子數量之線圖。所生成SE之數量係由以下給出

$$SE_{\text{係數}} = \frac{\text{所產生 SE 之總數量}}{\text{PE 之總數量}} \quad (13)$$

很明顯，隨著HAuCl<sub>4</sub>之濃度增加，所生成SE之數量增加。此係由於HAuCl<sub>4</sub>之分子量小(低於500 g/mol)且可將較大濃度之散射中心(具有平均原子序數、密度及電離電位大於PMMA之性質)併入聚合物膜中。可看出在10 KeV至50 KeV之較低能量下，PE足夠慢以引起多個非彈性散射事件且生成越來越多的SE，此係自方程式4預計。

然而，在50 KeV至100 KeV之較大能量下，入射電子具有較多與其相關之能量，且因此，為生成二次電子需要與抗蝕劑材料中之原子進行更多碰撞，以損失其大部分能量而生成SE。然而，由於膜係100 nm厚，膜(在z方向上)中沒有足夠的原子來散射掉以損失其大部分能量。此之結果係大量PE將停止移動深入下方矽基板中或其將反向散射至抗蝕劑材料之下側，遠離直接曝光區域大約30 μm至40 μm。因此，更高之解析度可藉由利用100 KeV工具曝光且藉由將正向散射電子侷限於抗蝕劑內部之入射電子束達成，但以較大寫入時間為代價。目前，半導體工業採用50 KeV工具。此係由於解析度對寫入時間之臨限值係處於此加速電壓下，且圖2反映此原理。

在圖2之結果及解釋的基礎上，圖3顯示與在純PMMA膜中所生成之二次電子之量相比，在摻雜有二次電子生成劑之奈米複合物抗蝕劑中所生成二次電子之數量。當與已知標準相比時，達成對整體曝光性能之理解。再次，已發現，隨著HAuCl<sub>4</sub>材料之濃度增加，抗蝕劑材料之敏感性變得更加敏感。因此，產生圖案所需之曝光劑量降低。此

係根據圖1及2中先前給出之結果所預計。

然而，自先前圖，清楚地看到在較低能量下比在較高能量下生成之SE多。但圖3顯示相反趨勢，此乃因在較大能量下，PE與PMMA材料之間之相互作用極大減少且與HAuCl<sub>4</sub>材料碰撞之量保持相抵恆定。因此，此特徵之趨勢具有增加之梯度。

圖4係顯示利用30KeV之恆定加速電壓(針對入射/一次電子)對於100 nm厚基於PMMA之奈米複合物膜HAuCl<sub>4</sub>摻雜之抗蝕劑與純PMMA抗蝕劑之間之二次電子比率如何隨HAuCl<sub>4</sub>濃度之線圖。使用此具體加速電壓用於本文所揭示之預測模型以驗證理論結果且因此證明自預測模型所獲得之可靠推斷。

直接觀察結果係隨HAuCl<sub>4</sub>之濃度增加，SE之數量自10%濃度下之1.5擴增至50%濃度下之幾乎4。此擴增增加寫入時間之速度，此乃因其在顯影製程時增加聚合物之溶解性。因此，為藉由避免過度曝光達成最大解析度，曝光劑量必須降低以補償直接曝光區域中額外濃度之電子。由此，理論上可達成之最大寫入速度為PMMA聚合物之大約4倍，前提條件係50% HAuCl<sub>4</sub>可併入聚合物膜中。

圖5顯示直接寫入於正型基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑中之經顯影40 μm正方形之光學顯微照片。此利用變化之電子束曝光劑量獲得典型灰階曲線，如第56頁所解釋。圖5(a)繪示無HAuCl<sub>4</sub>包埋於其中之PMMA，而圖5(b)、(c)及(d)分別具有包埋於其中之3 mg、6 mg及9 mg HAuCl<sub>4</sub>。製作條件係在標題中給出。使用30 KeV、50 pA及1.68 mS之線掃描時間曝光40 μm方塊。曝光時間5 → 20秒，其中遞增步長為1秒。所有抗蝕劑均在MIBK中顯影30秒。

將無任何HAuCl<sub>4</sub>之PMMA與加載有9 mg HAuCl<sub>4</sub>之PMMA相比較，很明顯經加載PMMA所需之曝光劑量低於PMMA。在PMMA、加載有3 mg、6 mg及9 mg HAuCl<sub>4</sub>之PMMA中在所有試樣中產生圖案所

需之時間分別為18秒、14秒、10秒及7秒。然而，圖5a、b、c及d顯示該等圖案看來在17、13、9及6之曝光時間下已清除抗蝕劑。因此，剩餘抗蝕劑之厚度如此薄，其超出10x光學顯微鏡物鏡值解析度。此剩餘抗蝕劑殘餘物係使用SEM檢測。

由於引入 $\text{HAuCl}_4$ 而使所有奈米複合物抗蝕劑中之清除劑量下降，由此變得比PMMA更敏感。此係由於 $\text{HAuCl}_4$ 具有較大的電子能量阻擋本領且因此降低電子之能量(217eV/碰撞)。此乃因一次電子之能量降低超過形成二次電子且將以大於 $80^\circ$ 之角度散射之臨限值。隨著二次電子聚合物及 $\text{HAuCl}_4$ 原子碰撞，其能量將降低。因此，將生成更多二次電子且此將產生雪崩效應。由於散射角度，二次電子穿透PMMA聚合物，此使其橫向曝光。through 隨著越來越多的 $\text{HAuCl}_4$ 添加至奈米複合物抗蝕劑中，此具有降低製作圖案所需之曝光時間的效應。

圖6顯示直接寫入負型基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑之經顯影 $40\ \mu\text{m}$ 正方形之光學顯微照片。再次，圖6(a)繪示無 $\text{HAuCl}_4$ 包埋於其中之PMMA，而圖6(b)、(c)及(d)分別具有包埋於其中之3 mg、6 mg及9 mg  $\text{HAuCl}_4$ 。製作條件係在標題中給出。使用30 KeV、50 pA及1.68 mS之線掃描時間曝光 $40\ \mu\text{m}$ 方塊。曝光時間1 → 20秒，其中遞增步長為1秒。所有抗蝕劑均在MIBK中顯影30秒。

正如正型奈米複合物抗蝕劑中一樣，已發現，加載有9 mg  $\text{HAuCl}_4$ 之PMMA需要之曝光劑量低於無任何 $\text{HAuCl}_4$ 之標準PMMA。在PMMA、加載有3 mg、6 mg及9 mg  $\text{HAuCl}_4$ 之PMMA中在所有試樣中產生圖案所需之時間分別為6秒、5秒、4秒及3秒。預期負型抗蝕劑將需要比正型抗蝕劑低之曝光劑量，此乃因負型抗蝕劑其中具有大約25%交聯劑(其係新戊四醇四丙烯酸酯)且該等交聯劑產生自由基。由此，在直接曝光區域中產生甚至更多二次電子。由此產生較快速寫入

材料。

圖7顯示曝光以在每一材料中產生40 μm方塊之圖案所花費之時間，此係自圖5及6測定。很明顯，隨著HAuCl<sub>4</sub>濃度增加，曝光時間降低。此關係看來係線性的，此與圖4一致。

已發現，正型及負型抗蝕劑之梯度不同。此係由於負型抗蝕劑其中具有大約25%交聯劑。不幸地，蒙地卡羅模擬未能模型化自由基過程及其與SE之生成之相互作用。然而，可清晰地看出HAuCl<sub>4</sub>之效應。使用標準PMMA (其中無HAuCl<sub>4</sub>)作為參考。已發現，在將3 mg、6 mg及9 mg HAuCl<sub>4</sub>添加至PMMA材料時，對於正型抗蝕劑及負型抗蝕劑而言曝光時間減少到1/1.2、1/1.8及1/2.6，寫入速率加快到1.2倍、1.5倍及2倍且此顯示於圖10中。

為自圖7所述之結果計算曝光劑量，其必須使用標準PMMA之已知試樣作為參考來達成。圖8之插圖顯示標準PMMA膜。此圖案係係使用比率為3:1之IPA:MIBK標準顯影劑顯影。將試樣顯影30秒，其隨後係15秒IPA沖洗且然後將其使用氮吹乾。

可看出圖案係由50秒之曝光時間產生。由此，經計算產生圖案所需之總曝光劑量為200 μC/cm<sup>2</sup>。此係基於每一線掃描長度為40 μm且每一曝光點之間之步長係8.5 nm。因此，在彼線掃描中存在4705個曝光點。藉由將實施整個線掃描花費之時間除以點之總數給出每一曝光點之駐留時間，其為357 nS。由此，基礎劑量可使用以下方程式計算：

$$\text{區域劑量} = \frac{I * t}{S^2}, \quad (14)$$

其中 $I$ 係入射電子束之電流， $t$ 係駐留時間(其係電子穿透抗蝕劑花費之時間)，且 $S$ 係步長。此係管理電子束自一個位置移動至其下一位置之位置的參數。圖9顯示步長參數之示意圖以證實其對近接效應之影響。隨著電子束在抗蝕劑之表面上光柵掃描至位置A，電子穿透

抗蝕劑且可看出在抗蝕劑底部之佔用面積比在頂部大，因此若電子束經放置太靠近已經曝光之先前位置(如由位置b所指示)，則新的曝光將與最後曝光相交(由紅色線說明)且此有助於近接效應。因此已經過曝光。此將對圖案之清晰度具有直接效應。然而，若將電子束經放置離先前曝光太遠，如圖9中之位置d及e所示。圖案之結果將變得曝光不足。因此，必須平衡步長，如由c及d所看。此處，兩個曝光均以彼此離開足夠距離放置，以使得其在抗蝕劑之底部處相交且此係由紅色線說明。

由於可生成更多SE，當其自原子以 $80^\circ$ 之角度散射時若電流( $I$ )過大亦可導致過曝光。由於抗蝕劑曲線具有底切，若降低電流密度，則此可導致曝光不足，其中電子未能完全穿透抗蝕劑。

當然，實際上此取決於厚度。電流及步長可降低，若厚度下降，則抗蝕劑內之散射事件亦將下降。此降低近接效應，此乃因電子數(電流密度)必須足以克服抗蝕劑中之原子的阻擋本領。該等參數值將視與電子相關聯之入射能量而改變。此係由於當電子與抗蝕劑分子中之原子碰撞時，其將在任意方向上散射。當此情況發生時，將損失與彼電子相關之此能量的一部分。此過程將自此點向前更頻繁地重複，直至所有其能量均損失掉為止。若抗蝕劑厚度大且相關能量小(例如10 KeV)，則將發生更多的碰撞且電子將在多個方向上散射並生成SE，此將損害在橫向方向以及垂直方向上之抗蝕劑，由此有助於近接效應。

對於所有實驗而言。所用電流係50 pA且駐留時間為357nS且步長為8.5 nm。為獲得所需劑量，簡單地將曝光材料所花費之總時間(在此情況中，其係50秒)(因為其係已知的)除以基礎劑量，以獲得 $202\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之劑量。

由於圖5及6中所所有材料均僅利用MIBK顯影，因此由於MIBK

比經稀釋標準顯影劑混合物更具侵蝕性而使曝光時間顯著降低。因此，其增加聚合物之溶解性。因此，所需劑量係藉由應用上文計算之已知標準來測定。自圖7已發現，藉由將標準PMMA之曝光時間(其為50秒)除以對於正型之每一奈米複合物材料之曝光時間(其分別為14、10及7)。此分別獲得2.7、3.57、5及7.2之比率。由於曝光標準抗蝕劑所需之劑量為 $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，因此可將其除以所獲得之比率以達成每一材料中所需曝光劑量。如圖8中所見，抗蝕劑顯影之後，加載有0 mg、3mg、6mg及9mg  $\text{HAuCl}_4$ 之正型PMMA之曝光清除劑量分別給出 $72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $56 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 及 $28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之清除劑量。而負型抗蝕劑材料分別產生 $24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 及 $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之清除劑量。此處所證實之該等敏感性充分在 $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之下一代抗蝕劑技術規範內。[7, 8]

圖10係顯示對於具有試驗正型抗蝕劑(菱形)、試驗負型抗蝕劑(正方形)及蒙地卡羅模型之模擬結果(三角形)之各種100 nm厚基於PMMA之抗蝕劑膜 $\text{HAuCl}_4$ 摻雜之抗蝕劑與純PMMA抗蝕劑之間之寫入速度比率隨 $\text{HAuCl}_4$ 濃度如何變化之線圖。

圖10顯示當經圖7之試驗結果疊加於圖4中所示藉由蒙地卡羅模擬所生成之結果上時，發現良好一致。實際上，總體曝光時間可藉由系統地生成二次電子(其係藉由大量添加劑產生)來降低。

### 結論1 – 實例1、2、3、4、5及6之抗蝕劑

已研究金屬有機正型及負型電子束抗蝕劑。將氯金酸引入至PMMA膜改良材料之曝光敏感性。其中已發現，當分別將3mg、6mg及9mg  $\text{HAuCl}_4$ 引入至PMMA聚合物基質中時，正型基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑展現 $56 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 及 $28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之清除劑量。當與標準PMMA抗蝕劑相比時，此使每一奈米複合物材料之寫入速度增加到1.2倍、1.8倍及2.6倍。當將新戊四醇四丙烯酸酯引入至奈米複合

物抗蝕劑時，其產生負型抗蝕劑。試驗結果顯示，當分別將3 mg、6 mg及9 mg  $\text{HAuCl}_4$ 引入至PMMA聚合物基質中時，藉由將新戊四醇四丙烯酸酯引入至奈米複合物抗蝕劑材料，進一步增加產生  $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 及 $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之清除劑量的敏感性。

蒙地卡羅模擬已顯示，藉由引入 $\text{HAuCl}_4$ 化合物與PMMA材料，在抗蝕劑內生成大量二次電子。該等二次電子負責「曝光」抗蝕劑。此證實在模擬與實驗結果之間強烈一致。

自該等觀察結果，可以可靠地推斷出最適宜地二次電子生成劑將具有比抗蝕劑聚合物自身大之平均/有效原子序數及密度。若平均原子序數大，則電離電位值將較大，此係期望的，此乃因隨著PE行進穿過抗蝕劑，每次碰撞其將以比在能量損失小之情況下快之速率損失其一定比例的能量。因此，將生成更多SE且其將在靠近抗蝕劑之表面處產生。因此，產生均勻曝光。因此，此一般原理可如本文所述外推。

另一觀察結果係二次電子生成劑之平均分子量有利地相當低(較佳小於500 g/mol)，以使得添加劑之最大濃度處於其最大值以產生散射中心，以使人射電子自其散射且進而產生二次電子。

#### 結果及討論 1A – 實例劑 1A、3A、4A、5A及6A之抗蝕

自蒙地卡羅模型，圖2A係顯示在標準PMMA抗蝕劑膜及含有 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{YCl}_3$ 及 $\text{HgCl}_2$ 之基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑膜中所生成之二次電子之數量之線圖。

當與已知標準相比時，達成對整體曝光性能之理解。已發現， $\text{HgCl}_2$ 材料增加抗蝕劑材料之敏感性。因此，產生圖案所需之曝光劑量降低。

直接觀察結果係隨著金屬化合物之有效原子序數及密度增加，SE之數量自1.24 ( $\text{TiCl}_4$ )擴增至1.81 ( $\text{HgCl}_2$ )。此擴增增加寫入時間之

速度，此乃因其在顯影製程時增加聚合物之溶解性。因此，為藉由避免過度曝光達成最大解析度，曝光劑量必須降低以補償直接曝光區域中額外濃度之電子。

圖3A係顯示在30 KeV下含有TiCl<sub>4</sub>、InCl<sub>3</sub>、YCl<sub>3</sub>及HgCl<sub>2</sub>之100 nm厚基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑膜與純PMMA抗蝕劑膜之間之二次電子比率之線圖。

圖5B顯示以250 nm間距直接寫入於100 nm厚正型PMMA及基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑中之經顯影50 nm線(溝槽)之SEM顯微照片 a)標準PMMA，最佳劑量為724 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ；b)加載有25% TiCl<sub>4</sub>之PMMA96K，最佳劑量為644 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ；c)加載有25% InCl<sub>3</sub>之PMMA96K，最佳劑量為562 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ；d)加載有25% YCl<sub>3</sub>之PMMA96K，最佳劑量為484 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ；及e)加載有25% HgCl<sub>2</sub>之PMMA96K，最佳劑量為382 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。所有試樣均利用比率為1:3之MIBK:IPA顯影。此利用如所解釋之可變電子束曝光劑量獲得典型灰階曲線。所有抗蝕劑材料均利用比率為1:3之MIBK及IPA顯影。

圖8A係顯示在30KeV下之曝光清除劑量隨基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑如何變化之線圖，即：無任何金屬化合物之PMMA及加載有25% TiCl<sub>4</sub>、InCl<sub>3</sub>、YCl<sub>3</sub>及HgCl<sub>2</sub>之PMMA。

將無任何金屬化合物之PMMA與加載有25% TiCl<sub>4</sub>、InCl<sub>3</sub>、YCl<sub>3</sub>及HgCl<sub>2</sub>之PMMA相比較，很明顯經加載PMMA需要比標準PMMA低之曝光劑量。在試樣中產生圖案所需之曝光劑量經測定分別為724  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、644  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、562  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、484  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 及382  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。此線性關係顯示於圖8A中。

奈米複合物抗蝕劑中之清除劑量由於HgCl<sub>2</sub>之引入而下降，由此變得比PMMA敏感。此係由於HgCl<sub>2</sub>具有更大電子能量阻擋本領且因此降低電子之能量(623.12eV/碰撞)。此乃因一次電子之能量降低超過

形成二次電子且將以大於 $80^\circ$ 之角度散射之臨限值。隨著其與聚合物及 $\text{HgCl}_2$ 原子碰撞，其能量將降低。因此，將生成更多二次電子且此將產生雪崩效應。由於散射角度，二次電子穿透PMMA聚合物，此使其橫向曝光。隨著越來越多的 $\text{HgCl}_2$ 添加至奈米複合物抗蝕劑中，此具有降低製作圖案所需之曝光時間的效應。

圖8B係顯示在30KeV下在100 nm厚膜中基於各別電子曝光清除劑量在基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑膜中所生成二次電子之數量與在PMMA膜中所生成二次電子之數量之比較(即，作為自圖8A生成之比率)之線圖。可確定隨著金屬有機化合物之原子序數以及其密度增加，可利用以自外殼發射之二次電子數量增加。因此，此使寫入時間至速度增加到1.9。因此，必須降低曝光劑量以補償直接曝光區域中額外濃度之電子。

自圖8A中所呈現之曝光劑量，可計算入射於PMMA 96K及加載有25%  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{YCl}_3$ 及 $\text{HgCl}_2$ 之PMMA (96K)之每一者上的電子數，該等分別為1688、1594、1313、1125及891。因此，抗蝕劑系統可經模型化以產生圖5B(a - e)中所產生之奈米結構。

圖9A顯示PMMA奈米複合物抗蝕劑之散射軌跡圖。a)標準 $\text{PMMA}_{96\text{K}}$ ，最佳劑量為 $724\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，b)加載有25%  $\text{TiCl}_4$ 之 $\text{PMMA}_{96\text{K}}$ ，最佳劑量為 $644\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，c)加載有25%  $\text{InCl}_3$ 之 $\text{PMMA}_{96\text{K}}$ ，最佳劑量為 $562\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，d)加載有25%  $\text{YCl}_3$ 之 $\text{PMMA}_{96\text{K}}$ ，最佳劑量為 $484\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，e)加載有25%  $\text{HgCl}_3$ 之 $\text{PMMA}_{96\text{K}}$ ，最佳劑量為 $382\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

圖9A(a - e)顯示抗蝕劑系統及PMMA及加載有25%  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{YCl}_3$ 及 $\text{HgCl}_2$ 之PMMA之散射軌跡截面。使用圖5B(a - e)中所產生之曝光參數，每一曝光之間之步長係6.1 nm且電流及駐留時間分別為25 pA及3  $\mu\text{S}$ 。

在圖9A(a - e)中可看出，藉由降低入射電子數量且保持金屬有機化合物之濃度，在所有抗蝕劑系統中相同證明所生成之SE數量實質上增加(每一金屬化合物)以在標準PMMA材料中產生相同奈米結構且此可在圖11中看出。此觀察導致曝光劑量降低，此使得總體直接寫入時間下降且證實二次電子之作用。

圖11係顯示在100 nm厚膜中基於圖9A中所定義之各別最佳電子曝光劑量在基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑膜中所生成二次電子之數量與在PMMA膜中所生成二次電子之數量之比較的線圖。

圖12係顯示在100 nm厚基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑膜(如圖9A中所定義)與純100 nm厚PMMA抗蝕劑膜內所生成二次電子之數量之比率的線圖，所有均在圖9A詳述之最佳曝光劑量下。

作為比較，很顯然圖12顯示當曝光劑量將補充以利用相同條件產生奈米結構時，在基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑膜內部生成之SE數量與標準PMMA膜相同。

圖13係顯示100 nm厚基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑膜(如圖9A中所定義)與純100 nm厚PMMA抗蝕劑膜之間之兩個不同疊加比率的線圖；第一比率(灰色/中空正方形)係根據圖3A模型研究所生成二次電子之比率；第二比率(黑色實心正方形)係根據圖8B之試驗生成結果在30keV下寫入速度之比率；其中每一比率係根據圖9A涉及在最佳曝光劑量下之100 nm厚膜。

將每一奈米複合物材料之寫入速度與蒙地卡羅模型之模擬結果相比較，圖13顯示圖5B之試驗結果疊加於圖3A中所示藉由蒙地卡羅模擬所生成之結果上時，發現良好一致。實際上，總體曝光時間可藉由系統地生成二次電子(其係藉由大量添加劑產生)來降低。此性能快大約2倍。

**結論1A – 實例1A、3A、4A、5A及6A之抗蝕劑**

已研究金屬有機正型電子束抗蝕劑。將氯化汞引入至PMMA膜改良材料之曝光敏感性。其中已發現，當將12.5mg  $\text{HgCl}_2$ 引入至PMMA聚合物基質中時，正型基於PMMA之奈米複合物抗蝕劑分別展現724  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 及382  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之清除劑量。

已發現，藉由添加具有增加之有效原子序數及密度之金屬化合物，材料之寫入速度增加。當與各別標準PMMA抗蝕劑相比時，每一奈米複合物材料之寫入速度增加到1.125倍( $\text{TiCl}_4$ )、1.3倍( $\text{InCl}_3$ )、1.5倍( $\text{YCl}_3$ )及1.9倍( $\text{HgCl}_2$ )。蒙地卡羅模擬已顯示，藉由引入金屬有機化合物與PMMA材料，在抗蝕劑內生成大量二次電子。該等二次電子負責「曝光」抗蝕劑。此證實在模擬與實驗結果之間強烈一致且由此驗證本發明之寬適用性。

#### 參考文獻

[1] D.C. Joy, 'Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis', 第33頁, Oxford University Press, (1995)。

[2] [en.wikipedia.org/wiki/Poly\(methyl\\_methacrylate\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Poly(methyl_methacrylate)); 訪問(2004年3月)。

[3] [en.wikipedia.org/wiki/Chloroauric\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Chloroauric_acid), 訪問(2012年9月)。

[4] [en.wikipedia.org/wiki/Silicon](http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon), 訪問(2004年3月)。

[5] S. Lewis、L. Piccirillo, 「Influence of nanocomposite materials for next generation nanolithography」, Advances in diverse industrial applications of nanocomposite', Intech, 第503-528頁, 2011年3月, ISBN: 978-953-307-202-9。

[6] S. Lewis、D. Jeanmaire、V. Haynes、L. Piccirillo, 「Characterization of an ultra high aspect ratio electron beam resist for nanolithography」, Nanotechnology 2010: Electronics, Devices, Fabrication, MEMS, Fluidics & Computational, 第2卷, 第195-198頁,

ISBN: 978-1-4398-3402-2。

[7] E. Platzgummer、C. Klein、H. Loeschner, 'Electron multibeam technology for mask and wafer writing at 0.1nm address grid', J. Micro/Nanolith MEMS MOEMS 12 (3), 031108 (2013年7月至9月)。

[8] C. Klein、H. Loeschner、E. Platzgummer, '50KeV electron multibeam mask writer the 11-nm HP node: first results of the proff-of-concept electron multibeam mask exposure tools', J. Micro/Nanolith MEMS MOEMS 11 (3), 031402 (2012年8月)。

**【符號說明】**

無

## 發明摘要

※ 申請案號：104109607

G03F 1/48 (2012.01)

※ 申請日：104. 3. 25

※IPC 分類：H01L 21/027 (2006.01)

H01L 21/70 (2006.01)

## 【發明名稱】

組合物

COMPOSITION

## 【中文】

● 本發明係關於尤其經由電子束微影用於產生電子組件之抗蝕劑組合物。除慣常基礎聚合組份(抗蝕劑聚合物)外，本發明之抗蝕劑組合物中包括二次電子生成劑以促進二次電子生成。組份之此獨特組合以受控方式增加抗蝕劑之曝光敏感性，此有助於有效產生高解析度圖案化基板(且因而電子組件)，但寫入速度快得多。

## 【英文】

● The present invention relates to a resist composition, especially for use in the production of electronic components *via* electron beam lithography. In addition to the usual base polymeric component (resist polymer), a secondary electron generator is included in resist compositions of the invention in order to promote secondary electron generation. This unique combination of components increases the exposure sensitivity of resists in a controlled fashion which facilitates the effective production of high-resolution patterned substrates (and consequential electronic components), but at much higher write speeds.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（2A）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

## 申請專利範圍

1. 一種二次電子生成(SEG)組合物，其包含：
  - (i) 二次電子生成劑，其包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於15之化合物(視情況其中 $Z_{eff}$ 排除在100 kPa壓力下沸點小於或等於150°C之任何溶劑合物)；及
  - (ii) 基礎組份

其中該有效原子序數( $Z_{eff}$ )係如下計算：

$$Z_{eff} = \sum \alpha_i Z_i$$

其中 $Z_i$ 係該化合物中第 $i$ 種元素之原子序數，且 $\alpha_i$ 係該第 $i$ 種元素佔該化合物中所有原子之原子序數總和之分數。

2. 如請求項1之SEG組合物，其中該SEG組合物係抗蝕劑組合物。
3. 如請求項2之SEG組合物，其中該抗蝕劑組合物係電子束抗蝕劑組合物。
4. 如請求項1至3中任一項之SEG組合物，其中該二次電子生成劑為或包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於30之化合物。
5. 如請求項1至3中任一項之SEG組合物，其中該二次電子生成劑或其化合物具有比該基礎組份高至少20個單位之 $Z_{eff}$ 。
6. 如請求項1至3中任一項之SEG組合物，其中該二次電子生成劑具有大於該基礎組份之密度的密度。
7. 如請求項1至3中任一項之SEG組合物，其中該二次電子生成劑具有大於或等於2.5 g/cm<sup>3</sup>之密度。
8. 如請求項1至3中任一項之SEG組合物，其中該二次電子生成劑為或包含包括氧化態為+1或更高之金屬物質的金屬化合物。
9. 如請求項8之SEG組合物，其中該金屬物質具有大於或等於21之原子序數( $Z$ )。

10. 如請求項9之SEG組合物，其中該金屬物質具有大於或等於57之原子序數(Z)。
11. 如請求項8之SEG組合物，其中該金屬物質具有小於或等於82之原子序數(Z)。
12. 如請求項1至3中任一項之SEG組合物，其中該二次電子生成劑可溶於該SEG組合物中。
13. 如請求項1至3中任一項之SEG組合物，其中該基礎組份為或包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )小於或等於10之化合物。
14. 如請求項1至3中任一項之SEG組合物，其中該基礎組份係基礎聚合組份。
15. 如請求項14之SEG組合物，其中該基礎聚合組份係選自包括以下之群：

聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸1-萘基酯)、聚(1-乙烯基萘)、聚(2,6-萘伸乙烯基)、聚(2-氯苯乙烯)、聚(2,6-二氯苯乙烯)、聚(2-乙烯基噻吩)、聚(*N*-乙烯基鄰苯二甲醯亞胺)、聚(乙烯基苯基硫化物)或其任一適宜混合物。
16. 如請求項15之SEG組合物，其中該基礎聚合組份係聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)。
17. 如請求項1至3中任一項之SEG組合物，其中該SEG組合物係正性抗蝕劑組合物，其(實質上)不含交聯劑。
18. 如請求項1至3中任一項之SEG組合物，其中該SEG組合物係負性抗蝕劑組合物，其進一步包含交聯劑。
19. 如請求項18之SEG組合物，其中該交聯劑係二新戊四醇五丙烯酸酯(DPEPA)或新戊四醇四丙烯酸酯(PET)。
20. 如請求項1至3中任一項之SEG組合物，其中該SEG組合物係包含以下各項之抗蝕劑組合物：

20至95 pbw基礎組份；及

20至95 pbw二次電子組份。

21. 如請求項1之SEG組合物，其中該SEG組合物係包含以下各項之抗蝕劑組合物：

(i) 基礎組份，其具有小於或等於15之有效原子序數( $Z_{eff}$ )及小於或等於 $2 \text{ g/cm}^3$ 之密度；及

(ii) 二次電子生成劑，其包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於30且密度大於或等於 $2.5 \text{ g/cm}^3$ 之化合物；及

(iii) 視情況之交聯劑；

其中該二次電子生成劑可溶於該SEG組合物中且該SEG組合物係溶液；

(視情況其中密度及/或 $Z_{eff}$ 中之任一者或兩者排除在100 kPa壓力下沸點小於或等於 $150^\circ\text{C}$ 之任何溶劑合物)。

22. 如請求項1之SEG組合物，其中該SEG組合物係包含以下各項之抗蝕劑組合物：

(i) 基礎聚合組份，其選自包括以下之群：聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸1-萘基酯)、聚(1-乙烯基萘)、聚(2,6-萘伸乙烯基)、聚(2-氯苯乙烯)、聚(2,6-二氯苯乙烯)、聚(2-乙烯基噻吩)、聚(*N*-乙烯基鄰苯二甲醯亞胺)、聚(乙烯基苯基硫化物)；及

(ii) 二次電子生成劑，其包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於40且密度大於或等於 $2 \text{ g/cm}^3$ 之金屬化合物；及

(iii) 視情況之交聯劑；

其中該SEG組合物係溶液；

(視情況其中密度及/或 $Z_{eff}$ 中之任一者或兩者排除在100 kPa壓力下沸點小於或等於 $150^\circ\text{C}$ 之任何溶劑合物)。

23. 如請求項1之SEG組合物，其中該SEG組合物係包含以下各項之抗蝕劑組合物：

(i) 20至95 pbw基礎聚合組份，其選自包括以下之群：  
聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸1-萘基酯)、聚(1-乙烯基萘)、聚(2,6-萘伸乙烯基)、聚(2-氯苯乙烯)、聚(2,6-二氯苯乙烯)、聚(2-乙烯基噻吩)、聚(*N*-乙烯基鄰苯二甲醯亞胺)、聚(乙烯基苯基硫化物)；及

(ii) 20至95 pbw二次電子生成劑，其包含有效原子序數( $Z_{eff}$ )大於或等於40、密度大於或等於2 g/cm<sup>3</sup>、且包含原子序數( $Z$ )大於或等於39但小於或等於82之金屬物質之金屬化合物；及

(iii) 視情況5至30 pbw交聯劑；

其中該SEG組合物係包含介於20 wt%與99 wt%之間之溶劑的溶液；

(視情況其中密度及/或 $Z_{eff}$ 中之任一者或兩者排除在100 kPa壓力下沸點小於或等於150°C之任何溶劑合物)；

該SEG組合物包含合計至少1 wt%之所有規定成份(任何稀釋劑/溶劑除外)。

24. 一種經SEG塗覆之材料，其包含經如請求項1至23中任一項之SEG組合物之塗層塗覆之基礎基板，其中該塗層係視情況經固化及/或乾燥之塗層。

25. 如請求項24之經SEG塗覆之材料，其中該經SEG塗覆之材料係經抗蝕劑塗覆之材料，其包含經特徵在於如請求項1至23中任一項之SEG組合物之抗蝕劑組合物之塗層塗覆之該基礎基板。

26. 如請求項24至25中任一項之經SEG塗覆之材料，其中該基礎基板係電子組件基板，其選自包含或係(實質上)由矽、銅、鉻、鐵、

鋁或玻璃製成之基板。

27. 如請求項26之經SEG塗覆之材料，其中該基礎基板係矽基板。
28. 一種製備經曝光之經SEG塗覆之材料之方法(或一種使經SEG塗覆之材料曝光之方法)，該方法包含將如請求項24至27中任一項之經SEG塗覆之材料之塗層之部分曝光於輻射；且視情況實施曝光後烘烤。
29. 如請求項28之製備經曝光之經SEG塗覆之材料之方法，其中該輻射係電子束。
30. 一種經曝光之經抗蝕劑塗覆之材料，其可藉由如請求項28至29中任一項之製備經曝光之經SEG塗覆之材料之方法(或使經SEG塗覆之材料曝光之方法)獲得。
31. 一種經曝光之經SEG塗覆之材料，其包含如請求項24至27中任一項之經SEG塗覆之材料，其中該經SEG塗覆之材料之該塗層之部分係顯影劑可溶性塗層部分，且該塗層之部分係顯影劑不可溶性塗層部分。
32. 一種製造微影遮罩(例如光罩)之方法，該方法包含：
  - i) 提供如請求項24之經SEG塗覆之基板或將SEG塗層施加至基板；
  - ii) 將該SEG塗層之部分曝光於輻射以提供經曝光SEG塗層；
  - iii) 使該經曝光SEG塗層顯影以生成SEG圖案層，該SEG圖案層包含：該SEG塗層之顯影劑不可溶性塗層部分(即，凸脊)；及延伸穿過該SEG圖案層之凹槽陣列；
  - iv) 視情況使下伏於該SEG圖案層之該基板、基板表面、或其一或多個部分選擇性地改性；
  - v) 視情況移除該SEG圖案層以提供經改性基板；

其中該SEG塗層包含視情況經乾燥及/或固化之如請求項1至23中任一項之SEG組合物。

33. 一種微影遮罩，其可藉由如請求項32之方法獲得。

34. 一種製作積體電路晶粒或包含複數個積體電路晶粒之積體電路晶圓之方法，該或每一晶粒包含複數個電子組件，其中該方法包含：

i) 提供如請求項25之經SEG塗覆之基板或將SEG塗層施加至基板；及

ii) 將該SEG塗層之部分曝光於輻射以提供經曝光SEG塗層；

或

i) 提供經抗蝕劑塗覆之基板或將抗蝕劑塗層施加至基板以透過如請求項33之微影遮罩曝光；及

ii) 透過該微影遮罩將該抗蝕劑塗層之部分曝光於輻射以提供經曝光抗蝕劑塗層；

及

iii) 使該經曝光SEG塗層或經曝光之抗蝕劑塗層顯影，以生成SEG圖案層或抗蝕劑圖案層，該SEG或抗蝕劑圖案層包含：該SEG或該抗蝕劑塗層之顯影劑不可溶性塗層部分(即，凸脊)；及延伸穿過該SEG或抗蝕劑圖案層之凹槽陣列；

iv) 使下伏於該SEG或該抗蝕劑圖案層之該基板、基板表面、或其一或多個部分改性；

v) 移除該SEG或該抗蝕劑圖案層以提供經改性基板；

vi) 視情況在該經改性基板上利用SEG塗層或替代抗蝕劑塗層重複步驟iv)及/或步驟i)至v)一或多次；

vii) 視情況導電性互連該或每一晶粒之該等電子組件與導體

(若尚未在一或多個基板/基板表面改性步驟期間實施)以提供具有外部觸點端子之積體電路；

viii) 視情況實施一或多個其他修整步驟；

ix) 視情況將積體電路晶粒自包含複數個積體電路晶粒之晶圓分離；

其中該SEG塗層包含視情況經乾燥及/或固化之如請求項1至23中任一項之SEG組合物；且

其中用於透過該微影遮罩曝光之該經抗蝕劑塗覆之基板或該抗蝕劑塗層視情況係以下中之任一者：

a. 經SEG塗覆之基板或SEG塗層；或

b. 替代經抗蝕劑塗覆之基板或替代抗蝕劑塗層。

35. 一種製造積體電路封裝之方法，該積體電路封裝包含複數個接腳及積體電路晶粒，該積體電路晶粒具有導電性連接至該相應複數個接腳之外部觸點端子，其中該方法包含：

i) 藉由如請求項34之製作積體電路晶粒之方法製作積體電路晶粒；

ii) 將該積體電路晶粒附接至封裝基板，其中該封裝基板包含電觸點，該等電觸點中之每一者視情況連接或可連接至相應接腳；

iii) 將該積體電路晶粒之該等外部觸點端子中之每一者導電性連接至該封裝基板之相應電觸點；

iv) 視情況(且若需要)將該封裝基板之該等電觸點連接至相應接腳；

v) 囊封該積體電路晶粒。

36. 一種產生電路板之方法，該方法包含製造如請求項35之積體電路封裝；及將該積體電路封裝導電性連接至電路板。

37. 一種產生電子器件之方法，該方法包含產生如請求項36之電路板；及將該電路板併入電子器件中。

























