



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I485064 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 21 日

(21) 申請案號：100139071

(22) 申請日：中華民國 96 (2007) 年 03 月 08 日

(51) Int. Cl. : **B32B27/00 (2006.01)****B23B27/16 (2006.01)****G03F7/038 (2006.01)****G03F7/039 (2006.01)****G03F7/20 (2006.01)**

(30) 優先權：2006/03/10 美國

60/781,455

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

美國

(72) 發明人：嘉拉夫 麥可 K GALLAGHER, MICHAEL K. (US) ; 王大洋 WANG, DEYAN (US)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

(56) 參考文獻：

TW 200521627A

CN 1737685A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 41 頁

(54) 名稱

用於光微影之組成物及製程

COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR PHOTOLITHOGRAPHY

(57) 摘要

本發明係提供一種外塗層組成物(overcoating layer compositions)，該外塗層組成物係施用於包含浸潤式微影製程(immersion lithography process)用以及非浸潤式成像(non-immersion imaging)用之光阻組成物上。

Overcoating layer compositions are provided that are applied above a photoresist composition including for immersion lithography processing as well as non-immersion imaging.

發明專利說明書

公告本

分割案

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※申請案號：100139071

※申請日期：96.3.8

原申請案號：096107983

※IPC 分類：

B32B 2/16 (2006.01)
 G37F 7/38 (2006.01)
 2/38 (2006.01)
 7/10 (2006.01)
 3.01

一、發明名稱：(中文/英文)

用於光微影之組成物及製程

COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR PHOTOLITHOGRAPHY

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種外塗層組成物(overcoating layer compositions)，該外塗層組成物係施用於包含浸潤式微影製程(immersion lithography process)用以及非浸潤式成像(non-immersion imaging)用之光阻組成物上。

三、英文發明摘要：

Overcoating layer compositions are provided that are applied above a photoresist composition including for immersion lithography processing as well as non-immersion imaging.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：本案無圖式。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種外塗層組成物，該外塗層組成物係施用於包含浸潤式微影製程用之光阻組成物上。

【先前技術】

本申請案主張申請日為 2006 年 3 月 10 日之美國臨時申請案第 60/781,455 號之優先權，其全部內容以參考資料的方式合併於本文中。

光阻為用於將影像轉印至基材之感光膜 (photosensitive film)。於基材上形成光阻之塗層且之後將該光阻層通過光罩曝光於活化輻射源。該光罩具有活化輻射無法穿透之區域和其他活化輻射可穿透之區域。曝光於活化輻射下將提供該光阻塗層之光引發化學轉變，藉此將光罩之圖案轉印至經光阻塗覆之基材上。曝光之後，將該光阻顯影以提供容許對基材作選擇性加工之浮雕影像 (relief image)。

根據摩爾定律 (Moore's Law) 所推導之半導體工業之發展來看，積體電路裝置的複雜度為平均每兩年增加一倍。因此總是有需要具有愈趨降低的特徵尺寸之微影轉印圖案與結構之必要。

一種達到更小特徵尺寸之方法，係使用較短波長之光，然而，由於很難找到在低於 193nm 透光之材料，因而導致選擇使用浸潤式微影 (immersion lithography) 藉由簡單地使用液體來使更多的光聚焦在該膜以增加透鏡的數

值孔徑(numerical aperture：簡稱作 NA)。浸潤式微影係在成像裝置(例如，KrF 或 ArF 的步進機)的最後表面與晶圓或其他基材之第一表面之間使用相當高折射率之液體。

浸潤顯微術(immersion microscopy)已報導為一種藉由使用折射率大於空氣之液體增加透鏡的數值孔徑之方法。這樣的改良可以被量化且最小線寬 W 係計算如下：

$$W = k_1 \lambda / NA$$

(式 1)

其中， k_1 為分辨率因子(resolution factor)， λ 為光波長，而 NA 為數值孔徑。

對於具有折射率為 1 的空氣而言，實際數值孔徑的極限為 0.93。對於具有大於 1 之折射率的材料而言，根據下式，NA 可達到超過 1：

$$NA = n \sin(\alpha) = d/(2f)$$

(式 2)

代入 NA 可將等式簡化成如下所示：

$$W = k_1 \lambda / n \sin(\alpha)$$

(式 3)

其中， n 為浸潤液(immersion fluid)之折射率，而 α 為透鏡之接受角(acceptance angle)。因此對具有折射率為 1.47 之水而言，在 193nm 的線寬為 35nm 是可能的。

在發展浸潤式微影用之材料上已經從事一些努力。請參見美國專利第 2005/0239296 號公開申請案。然而，廣泛的和經證實的浸潤式微影系統尚未普遍存在。因此對浸潤

式微影而言，明顯地需要可靠並方便的光阻與成像製程。

故期望開發用於浸潤式光微影之新穎材料及製程。

【發明內容】

於一態樣中，本發明提供用於浸潤式光微影之新穎組成物(外塗組成物)及製程。同時本發明亦提供可作為非浸潤式成像製程用之光阻層上之外塗層之新穎組成物。

於較佳態樣中，本發明之外塗組成物包括共聚物(共含兩種不同之重複單位)。該共聚物較佳包括一個或多個親水性基團，例如含雜原子(氮、氧或硫)之基團，例如酯、醚、醇、羧基或亞磺醯基(sulfoxy)。

於另一較佳態樣中，本發明之外塗組成物包括至少兩種不同樹脂。較佳者，該樹脂中之一者或兩者包括一個或多個親水性基團，例如含雜原子(氮、氧或硫)之基團，例如酯、醚、醇、羧基或亞磺醯基。

於一實施例中，本發明提供不含具有氟取代基之樹脂之外塗組成物。

於另一實施例中，本發明提供包含具有氟取代基之樹脂之外塗組成物，該樹脂係例如包含經氟化之醇部分，例如六氟丙基醇($(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$)基團之樹脂。

於又一實施例中，本發明提供不含具有矽原子之樹脂之外塗組成物。

於某些較佳態樣中，該外塗組成物之一種或多種樹脂具有三種不同之重複單位(三聚物)、四種不同之重複單位(四聚物)、五種不同之重複單位(五聚物)、或甚至更高級

之聚合物。

本發明外塗組成物之較佳樹脂可含有各種不同的重複單位，其包括含有一個或多個如上所述之親水性基團之重複單位。含有極性基團，例如酯基、醚基、羧基或亞磺醯基之樹脂為特別較佳之樹脂。

在某些較佳態樣中，該塗覆組成物之一種或多種樹脂包括一個或多個於微影製程中具反應性之基團，例如一個或多個能在酸與熱存在下進行分解反應 (cleavage reactions) 之光酸-酸不穩定基 (photoacid-acid labile group)，例如酸不穩定酯基 (例如第三丁基酯基，如由丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸金剛烷基酯之聚合反應所提供者) 和/或例如由乙烯基醚化合物之聚合反應所提供之縮醛基。

本發明之較佳外塗組成物可包括各式各樣的材料，且較佳外塗組成物成分為具有較高分子量之材料，例如具有分子量超過約 500、1500、或 2000 道爾頓 (dalton) 之材料。

除了一種或多種樹脂外，本發明之較佳外塗組成物可包括一種或多種視需要之成分，包含一種或多種酸產生劑化合物，亦即一種或多種熱酸產生劑化合物和/或一種或多種光酸產生劑化合物。

本發明之較佳外塗組成物亦可視需要包括一種或多種界面活性劑化合物。

從浸潤式微影製程評估看來，已發現到本發明之較佳外塗組成物可展現出適合的靜態與動態水接觸角。請參見

Burnett 等人，於 J. Vac. Sci. Techn. B, 23(6)，第 2721 至 2727 頁(2005 年 11 月/12 月)中有關該等水接觸角之討論。

在某些態樣中，對用於浸潤式微影者，施予至光阻組成物層上之本發明之特別較佳外塗(頂塗層)組成物較佳係至少可有助於抑制使用於浸潤式微影製程之光阻層成分遷移至浸潤液(例如，水)。正如所瞭解者，在浸潤式微影製程中，浸潤液(例如水或某些類型之水溶性組成物)係位於曝光機與外塗組成物層之間。本文中所提及之術語“浸潤液”係意指插置於曝光機與經光阻塗覆的基材之間以進行浸潤式微影的液體(例如，水)。

於本文中所提及，相較於以相同的方法加工但無外塗組成物層存在之相同光阻系統，若使用外塗組成物之後在浸潤液中所偵測到的酸或有機材料之量減少，則該外塗層將被視作抑制光阻材料遷移至浸潤液中。在曝光該光阻前(該光阻具有或不具有經外塗之外塗組成物層)以及經由浸潤液曝光該光阻層之微影製程之後，可經由浸潤液的質譜儀分析進行浸潤液中光阻材料之偵測。相較於沒有使用任何外塗層之相同光阻(即浸潤液直接與光阻層接觸)，較佳者，該外塗組成物將使得存在於浸潤液中的光阻材料(例如，由質譜儀所測得之酸或有機物)減少至少百分之 10，更佳者，相較於沒有使用任何外塗層之相同光阻，該外塗組成物將使得存在於浸潤液中的光阻材料(同上述，酸或有機物)減少至少百分之 20、50 或 100。

本發明微影系統的較佳成像波長包含 300nm 以下 (sub-300nm)(例如 248nm)之波長和 200nm 以下(例如 193nm)之波長。用於本發明系統中之特別較佳之光阻可含有光活性成分(例如，一種或多種光酸產生劑化合物)以及一種或多種選自下列之樹脂：

(1)含酸不穩定基之酚樹脂，該酚樹脂可提供特別適合用於在 248nm 成像之化學放大正型阻劑。此類特別較佳之樹脂包括：(i)含有乙烯基酚和丙烯酸烷基酯之聚合單元之聚合物，其中該經聚合之丙烯酸烷基酯單元可於光酸存在下進行解嵌段反應(deblocking reaction)。可進行光酸引發解嵌段反應之例示性丙烯酸烷基酯包含，例如丙烯酸第三丁基酯、甲基丙烯酸第三丁基酯、丙烯酸甲基金剛烷酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷酯，以及可進行光酸引發反應之其他丙烯酸非環狀烷酯和丙烯酸脂環族酯，如美國專利第 6,042,997 號與第 5,492,793 號中之聚合物；(ii)含有下列聚合單元之聚合物：乙烯基酚、不含有羥基或羧基環取代基之視需要經取代之乙烯基苯基(例如苯乙烯)、以及如上述聚合物(i)所具有之該等解嵌段基之丙烯酸烷基酯，如美國專利第 6,042,997 號中所述之聚合物；以及(iii)含有下列重複單元之聚合物：包括會與光酸反應之縮醛或縮酮部分之重複單元以及視需要之芳香族重覆單元，例如苯基或酚基，該等聚合物係已描述於美國專利第 5,929,176 號以及第 6,090,526 號中，以及(i)和/或(ii)和/或(iii)之摻混；

(2)實質上不含或完全不含苯基或其他芳香族基之樹脂，該樹脂可提供特別適合用於在 200nm 以下之波長(例如 193nm)成像之化學放大正型阻劑。此類特別較佳之樹脂包括：(i)含有非芳香族環狀烯烴(環內雙鍵(endocyclic double bond))，例如視需要經取代之降冰片烯，之聚合單元之聚合物，如描述於美國專利第 5,843,624 號與第 6,048,664 號中之聚合物；(ii)含有丙烯酸烷基酯單元，例如丙烯酸第三丁基酯、甲基丙烯酸第三丁基酯、丙烯酸甲基金剛烷酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷酯，以及其他丙烯酸非環狀烷酯和丙烯酸脂環族酯之聚合物；該等聚合物係已描述於美國專利第 6,057,083 號、歐洲公開申請案第 EP01008913A1 號和 EP00930542A1 號，以及美國申請中的專利申請案第 09/143,462 號中；以及(iii)含有經聚合之酸酐單元，特別是經聚合之馬來酸酐單元和/或經聚合之伊康酸酐單元之聚合物，如揭露於歐洲公開申請案第 EP01008913A1 號以及美國專利第 6,048,662 號中之聚合物，以及(i)和/或(ii)和/或(iii)之摻混；

(3)含有包括雜原子，尤其是氧和/或硫(但酸酐除外，也就是說該單元不含有酮基環原子)之重複單元，且較佳為實質上不含或完全不含任何芳香族單元之樹脂。較佳者，雜脂環族單元係稠合至樹脂主鏈，而更佳者為該樹脂包括經稠合之碳脂環族單元(例如由降冰片烯基之聚合反應所提供者)及/或酸酐單元(例如由馬來酸酐或伊康酸酐之聚合反應所提供者)。該等樹脂係揭露於 PCT/US01/14914 以

及美國專利申請案第 09/567,634 號。

(4)含有氟取代基之樹脂(氟聚合物)，例如可由四氟乙烯、經氟化之芳香族基(例如氟苯乙烯化合物)、包括六氟醇部分之化合物之聚合反應所提供者等。該等樹脂之實例係揭露於，例如，PCT/US99/21912 中。

本發明進一步提供光阻浮雕影像之形成方法以及電子裝置之生產方法。本發明亦提供新穎製造物件，其包括僅單獨以本發明之外塗層組成物塗覆或組合塗覆本發明外塗層組成物及光阻組成物之基材，例如微電子(半導體)晶圓基材。

本發明之其他態樣係揭露於下：

如上所述，在第一個態樣中，係提供光阻組成物之加工方法，該方法包括：

(a)在基材上施予光阻組成物；

(b)在該光阻組成物上施予本文所揭露之外塗組成物。於較佳態樣中，該外塗組成物可包括一種或多種三聚物或其他更高級的樹脂；

(c)將該光阻層暴露於活化該光阻組成物之輻射。在本發明之某些具體實例中，該光阻層係以浸潤式微影製程曝光，其中該浸潤液與外塗組成物層接觸。

在本發明之浸潤式微影方法中，於曝光期間，具有折射率在約 1 至約 2 之間之液體係適合維持在曝光機與外塗組成物之間。在本發明之該等方法中可使用各式各樣的光阻，例如化學放大正作用型光阻以及化學放大負作用型光

阻。

在本發明此等方法之一些態樣中，在施予經外塗之外塗組成物前，該光阻組成物將不經熱處理。也就是說，在本發明此等方法之一些態樣中，具有所施予之光阻組成物和外塗組成物之基材在曝光之前，係經熱處理以自所施予之光阻組成物和所施予之外塗組成物兩者中移除溶劑。

本發明之方法與系統可使用各種不同的成像波長，例如具有低於 300nm(例如 248nm)或低於 200nm(例如 193nm)波長之輻射。

在另一具體實例中，係提供微影系統，例如，經塗覆之基材系統，該經塗覆之基材系統包括：基材，其上具有：(1)光阻組成物之塗層；以及(2)在該光阻組成物層上之外塗組成物之塗層，該外塗組成物包括(i)一種或多種含有一個或多個親水性基團之樹脂。對浸潤式成像而言，該微影系統可視需要進一步包括浸潤式光微影曝光機。

【實施方式】

[外塗組成物]

如上述者，本發明之較佳外塗組成物包括含有共聚物(共含有兩種不同重複單元)者。該共聚物較佳包括一個或多個親水性基團，例如含雜原子(氮、氧或硫)之基團，例如酯、醚、醇、羧基或亞磺醯基。

在另一態樣中，本發明之較佳外塗組成物包括至少兩種不同之樹脂。較佳者，該樹脂中之一者或兩者包括一個或多個親水性基團，例如含雜原子(氮、氧或硫)之基團，

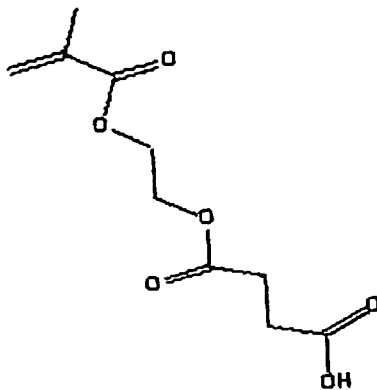
例如酯、醚、醇、羧基或亞磺醯基。

於本發明之外塗組成物中可使用各式各樣的樹脂，其包括含有經聚合之丙烯酸酯基團之樹脂、含聚酯之樹脂、含有其他重複單元和/或聚合物主鏈結構(例如由聚(環氧烷)、聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯醯胺、經聚合之芳香族(甲基)丙烯酸酯以及經聚合之乙烯基芳香族單體所提供者)之樹脂。

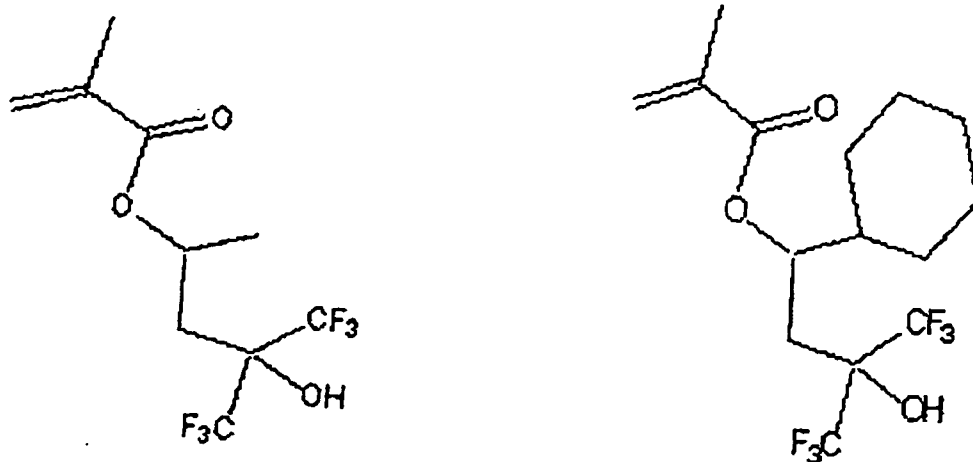
於本發明之一態樣中，外塗組成物之聚合物可包括一種或多種重複單位，該重複單位包括一個或多個下列之部分。於較佳系統中，該等部分係存在於組成物的樹脂中，該組成物包括經摻合之樹脂(亦即兩種或多種不同樹脂)。

(i)經雜取代之碳環芳基，例如羥基萘基，此等基團係揭露於美國公開專利申請案第 2004/0038150 號。該經雜取代之碳環芳基意指該碳環基上具有一個或多個，典型為一個、兩個或三個，的環取代基，該等環取代基含有一個或多個雜原子，尤其是氧(例如羥基或醚)或硫。也就是說，此處稱為“經雜取代”者係指含有一個或多個雜原子，尤其是含有一個或多個氧原子和/或硫原子之部分，該雜原子為碳環芳基之環取代基。羥基萘基或其他類似術語係指具有至少一個羥基環取代基之萘基。雖然萘基較佳者係含有單一羥基取代基，但該萘基得適當地具有超過一個之羥基，例如具有兩個或三個羥基環取代基。此種樹脂之基團可藉由，如揭露於美國公開專利申請案第 2004/003815 號之乙烯基羥基萘基單體之聚合反應所提供。

(ii) 酸酯類(例如琥珀酸酯基)，例如其可由乙烯基或丙烯酸酯單體之聚合反應所提供者，如琥珀酸單-2-(甲基丙稀醯基-氧基)乙酯，其結構如下所示：



(iii) 經氟化之基團，其包含經氟化之醇(例如六氟丙醇)，該氟化之基團係可由例如乙烯基或丙烯酸酯單體之聚合反應所提供者，如甲基丙烯酸 4,4,4-三氟-3-羥基-1-甲基-3-三氟甲基丁酯以及甲基丙烯酸 1-環己基-3-羥基-4,4,4-三氟-3-(三氟甲基)丁酯，其結構如下所示：



(iv) 相當疏水性的基團，如具有 4、5、6、7、8 或更多個碳原子之基團(一般不需要使用超過 35 個或 30 個碳原子之基團)，該等疏水性的基團係可例如由乙烯基或丙烯酸酯單體之聚合反應所提供者，如甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸癸酯以及甲基丙烯酸十二烷基酯。

在某些較佳系統中，該塗覆組成物可包括至少兩種不同樹脂，其中第一種樹脂至少含有兩種不同之重複單元並且該第二種樹脂含有不超過兩種不同之重複單元且該第二種樹脂可適當地為均聚物(僅含一種形式之重複單元)。在此等系統中，第一種樹脂與第二種樹脂的每一者得適當地含有親水性基團，例如酯基、羧基、醚基和/或縮醛基。在較佳態樣中，第一種樹脂與第二種樹脂的每一者得適當地含有光酸不穩定基，例如光酸不穩定酯和/或縮醛基。

在本發明之塗覆組成物中，其較佳者亦可復含有不同的添加物，例如該組成物包括一種或多種不同於本文前述之第一種樹脂與第二種樹脂之不同的添加樹脂。

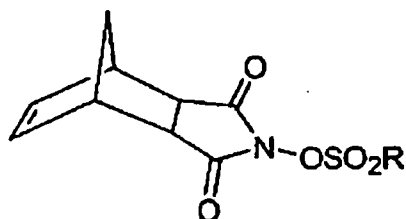
本發明較佳外塗組成物之樹脂具有超過約 400、500、1000、1500、或 2000 道爾頓之重量平均分子量。

在某些較佳態樣中，該塗覆組成物之一種或多種樹脂包括一個或多個於微影製程期間反應之基團，例如一個或多個能在酸和熱存在下進行分解反應之光酸不穩定基，例如酸不穩定酯基(例如，由丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸金剛烷酯之聚合反應所提供之第三丁基酯基)和/或例如由乙烯基醚化合物之聚合反應所提供之縮醛基。

在某些較佳系統中，本發明之外塗組成物包括至少兩種不同樹脂，其中第一種樹脂含有一個或多個光酸不穩定基，而不同於第一種樹脂之第二種樹脂含有一個或多個如上所述之(i)至(iv)之基團(亦即，經雜取代之碳環芳基，

例如羥基萘基；酸酯類，例如琥珀酸酯；經氟化之基團，其包含經氟化之醇；相當疏水性的基團，例如具有 4、5、6、7、8 或更多個碳原子之基團）。

如上所述，在較佳態樣中，該外塗組成物可含有一種或多種酸產生劑化合物，例如一種或多種熱酸產生劑化合物和/或一種或多種光酸產生劑化合物。用於該外塗組成物中之適合的光酸產生劑化合物係描述於下述有關光阻組成物之處，而且該適合的光酸產生劑化合物係特別含有非離子性化合物，例如亞胺磺酸酯，如下式之化合物：



其中 R 為樟腦基、金剛烷基、烷基(如 C₁₋₁₂ 烷基)以及全氟烷基，如全氟(C₁₋₁₂ 烷基)，尤其是全氟辛烷磺酸酯以及全氟壬烷磺酸酯。用於該外塗組成物中之特佳之光酸產生劑化合物為 N-[(全氟辛烷磺酰基)氧基]-5-降冰片烯-2,3-二甲醯亞胺。

熱酸產生劑化合物亦可使用於本發明之外塗組成物中，該等熱酸產生劑化合物含有離子性或實質上中性之熱酸產生劑，例如芳烴磺酸銨鹽。

若使用時，則該外塗組成物中可使用相當少量的一種或多種酸產生劑，例如酸產生劑係為組成物乾成分(除了溶劑載劑以外之所有成分)總重之 0.1 至 10 重量%，例如總乾

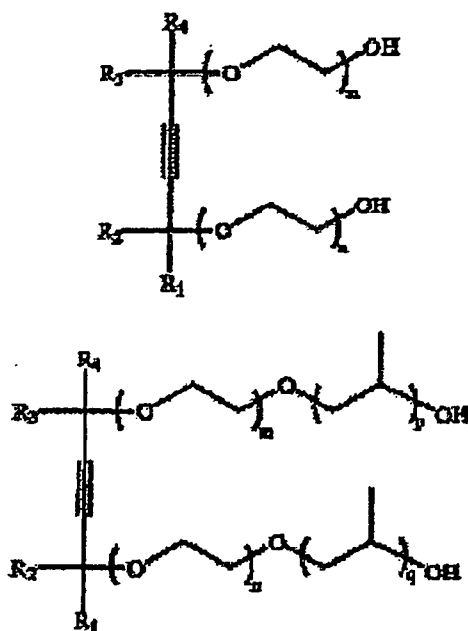
成分之約 2 重量%。

此一種或多種酸產生劑化合物之使用可對圖案化於下方阻劑層之經顯影之影像的微影特性，尤其是解析度，產生良好之影響。

本發明外塗組成物之更佳之視需要之添加劑為一種或多種界面活性劑，其可促進該外塗組成物形成實質上均勻的塗覆層。各種的界面活性劑皆可使用。典型的界面活性劑能展現出兩性性質，其意指該種界面活性劑可同時具有親水性以及疏水性。兩性界面活性劑擁有一個或多個親水性頭部基團，該親水性頭部基團對水有強的親和力，且該等兩性界面活性劑擁有長的疏水性尾部，該疏水性尾部為親油性(organophilic)且排斥水。合適的界面活性劑可為離子型(例如陰離子型，陽離子型)或非離子型。界面活性劑進一步的實例包括聚矽氧界面活性劑、聚(環氧烷)界面活性劑以及氟化物界面活性劑。適合用於水溶液中的非離子型界面活性劑包含但不限於辛基酚乙氧基化物(octyl phenol ethoxylate)和壬基酚乙氧基化物(nonyl phenol ethoxylate)(如商品名: TRITON®X-114、X-102、X-45、X-15)以及醇乙氧基化物(alcohol ethoxylate: 簡稱作 AE)(如: BRIJ®56($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$)(ICI)、BRIJ®58($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$)(ICI))。更進一步示例性之界面活性劑包括醇(一級醇和二級醇)乙氧基化物、胺乙氧基化物、葡萄糖苷、還原葡萄糖胺(glucamine)、聚乙二醇、聚(乙二醇-共-丙二醇)或其他揭露於由 Manufacturers Confectioners

Publishing Co. of Glen Rock, N. J. 所出版之 2000 年北美版之 McCutcheon's Emulsifiers and Detergents。

其為炔二醇類(acetylenic diol)衍生物之非離子型界面活性劑亦可為合適者，此等界面活性劑包括下式所示者：



其中，該等式中之 R₁ 至 R₄ 為適當地具有 3 至 10 個碳原子之直鏈或分支鏈之烷基鏈；R₂ 及 R₃ 為氫原子或適當地具有 1 至 5 個碳原子之烷基鏈；而 m、n、p 以及 q 為 0 至 20 範圍中之數值。此等界面活性劑可購自 Air Products and Chemicals, Inc. of Allentown, Pa.，其商品名為 SURFYNOL[®] 以及 DYNOL[®]。

用於本發明塗覆組成物中之其他合適的界面活性劑包括其他聚合物型化合物，例如三段式 EO-PO-EO 之共聚物，其商品名為 PLURONIC[®] 25R2、L121、L123、L31、L81、L101 以及 P123 (BASF 公司)。

一種或多種界面活性劑得適當地以相當小的用量存

在，例如相對於總固體重(總固體為除了溶劑載劑以外之所有組成物之成分)，該界面活性劑的用量不超過 5、4、3、2、1 或 0.5 重量%。

較佳之外塗組成物層在 193nm 或在大於 193nm 具有約 1.4 或更大(包含約 1.47)之折射率。除此之外，對任何特定系統而言，該折射率可藉由改變外塗組成物的樹脂組成予以調整，其包括藉由改變樹脂摻合物的成分比率、或改變外塗組成物中任何樹脂之組成。例如，在外塗層的組成物中增加有機物之含量將會增加該外塗層的折射率。

在目標曝光波長(例如 193nm 或 248nm)下，較佳之外塗層組成物具有介於浸潤液折射率與光阻折射率之間的折射率。

用來配製和鑄成外塗組成物之較佳溶劑物質為任何可溶解或分散外塗層組成物之成分(例如一種或多種樹脂)但不會明顯溶解位於下方之光阻層之物質。更詳而言之，用來配製外塗組成物之適合溶劑包括但不限於一種或多種醇類，例如異丙醇、正丁醇以及烷二醇類，例如丙二醇。或者亦可使用非極性溶劑，例如脂肪族和芳香族之烴(例如十二烷、異辛烷、1,3,5-三甲基苯、二甲苯)。

用來配製和鑄成外塗組成物之特別較佳溶劑包括：(1)二(丙二醇)單甲基醚(DPGME)以及(2)烷類和環烷類，其包括環己烷、辛烷、癸烷、十二烷以及其異構物。特佳者為使用包含下述兩者之混合物的溶劑組成物：(1)二(丙二醇)單甲基醚(DPGME)與(2)烷類和環烷類，其包括環己烷、辛

烷、癸烷、十二烷以及其異構物。

外塗組成物較佳可適當地將一種或多種固體成分(例如,一種或多種樹脂)混入於一種或多種如上所述之極性溶劑中或者一種或多種如上所述之諸如脂肪族和芳香族之烴之非極性溶劑中。參見實施例 1, 其係作為製備本發明外塗組成物之示例。

在含有多種樹脂之外塗組成物中, 不同的樹脂間可適當地以不同之相對量存在。

例如, 第二種不同的樹脂可適當地以約等於第一種不同的樹脂之重量存在, 或者該第二種不同的樹脂可以少於第一種樹脂之量, 例如, 相對於第一種樹脂者少至約 40、30、20、15、10 或 5 重量%之量存在。而第二種樹脂之重量亦可大於第一種樹脂之重量。

[光阻]

非常多種的光阻組成物可與本發明之外塗層組成物與製程組合使用。

如上所述者, 如本發明所使用之較佳光阻包括正作用(positive-acting)以及負作用(negative-acting)之化學放大光阻, 亦即, 負作用型阻劑組成物, 其進行光酸促進交聯反應以使得阻劑塗層之經曝光區域比未曝光區域者更難溶於顯影劑中; 以及正作用阻劑組成物, 其使得一種或多種組成物成分之酸不穩定基進行光酸促進去保護(deprotection)反應以使得阻劑塗層之經曝光區域比未曝光區域者更可溶於水性顯影劑中。含有三級非環狀烷基碳

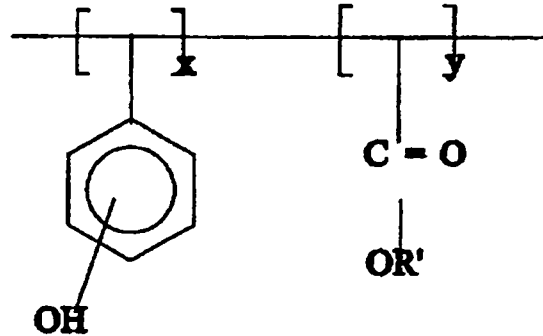
(例如第三丁基)或含有與酯類之羧基氧共價鍵結之三級脂環族碳(例如甲基金剛烷基)之酯基係通常為用於本發明微影系統之光阻中之樹脂之較佳光酸不穩定基。縮醛光酸不穩定基亦為較佳者。

如本發明所使用之光阻典型包括樹脂成分與光活性成分。較佳者為該樹脂具有賦予該阻劑組成物可在鹼性水溶液中顯影之官能基。例如，較佳者為含有極性官能基(例如羥基或羧酸根)之樹脂黏合劑。該阻劑組成物中所使用之樹脂成分之較佳用量為足以用鹼性水溶液使該阻劑顯影者。

對於在大於 200nm(例如 248nm)波長中成像而言，典型較佳者為酚系樹脂。較佳之酚系樹脂為可由在催化劑存在下以對應單體行嵌段聚合反應、乳化聚合反應或溶液聚合反應所形成之聚(乙烯基酚)。有用於製備聚乙烯基酚樹脂之乙烯基酚可藉由，例如，將購得之香豆素(coumarin)或經取代之香豆素水解，之後將生成之羥基肉桂酸行脫羧基反應而予以製備。有用的乙烯基酚亦可由對應之羥基烷基酚之脫水反應(dehydration)或由經取代或未經取代的羥基苯甲醛與丙二酸反應所生成之羥基肉桂酸行脫羧基反應而予以製備。由該等乙烯基酚所製備之較佳聚乙烯基酚樹脂其分子量在約 2,000 至約 60,000 道爾頓的範圍內。

對於在大於 200nm(例如 248nm)波長中成像而言，亦較佳者為含有下述混合物之化學放大型光阻：光活性成分以及含酚系和非酚系單元之共聚物之樹脂成分。例如，此等共聚物之一較佳基團大體上、實質上或完全僅在共聚物的

非酚系單元上具有酸不穩定基，特別是烷基丙烯酸酯光酸不穩定基，亦即酚系-烷基丙烯酸酯共聚物。一種特佳之共聚物黏合劑具有如下式之重複單元 x 與 y：



其中，整個共聚物中該羥基係位在鄰、間或對位上，而且該 R' 為具有 1 至約 18 個碳原子，更典型為具有 1 至約 6 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烷基。一般較佳之 R' 基為第三丁基。該 R' 基可視需要由，例如一個或多個鹵素(特別是氟、氯或溴)、C₁₋₈ 烷氧基、C₂₋₈ 烯基等取代。在共聚物中該單元 x 與 y 可呈規則交互排列狀，或可於整個共聚物中呈隨機散佈狀。此等共聚物可容易地製成。例如，以上式之樹脂而言，乙烯基酚和經取代或未經取代之丙烯酸烷基酯(例如丙烯酸第三丁酯等)可如此技藝中所習知於自由基狀態中縮合。經取代之酯部分，亦即 R'-O-C(=O)-，其為丙烯酸酯單元之部分，係當作樹脂的酸不穩定基並且於含該樹脂之光阻塗層曝光之後將進行光酸引發分解(photoacid induced cleavage)。該共聚物較佳具有約 8,000 至約 50,000 的 Mw，更佳者為具有約 15,000 至約 30,000 的 Mw 且具有約 3 或小於 3 的分子量分佈，而更佳者為具有約 2 或小於 2 的分子量分佈。非酚系樹脂，例如

丙烯酸烷基酯(例如丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯)和乙烯基脂環族化合物(例如乙烯基降冰片基或乙烯基環己醇化合物)的共聚物亦可作為本發明組成物中之樹脂黏合劑。此等共聚物亦可藉由此等自由基聚合反應或其他習知方法予以製備，且該等共聚物適當地具有約 8,000 至約 50,000 的 Mw 和具有約 3 或小於 3 的分子量分佈。

其他用於本發明正作用型化學放大光阻中之具有酸不穩定解嵌段基之較佳樹脂已揭露於 Shipley 公司的歐洲專利申請案第 0829766A2 號中(具有縮醛或縮酮之樹脂)和 Shipley 公司的歐洲專利申請案第 EP0783136A2 號中(含(1)苯乙烯；(2)羥苯乙烯；以及(3)酸不穩定基，特別是丙烯酸烷基酯酸不穩定基(例如丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯)的單元之三聚物或其他共聚物)。通常，具有各式各樣酸不穩定基，例如酸敏感性酯、碳酸酯、醚、亞胺等，之樹脂係適合者。雖然亦可使用具有整合至聚合物主鏈上之酸不穩定基的樹脂，但更典型者為該等光酸不穩定基係為聚合物主鏈的側基。

對於在 200nm 以下(例如 193nm)波長中成像而言，較佳者係使用含有一種或多種大體上、實質上或完全不含苯基或其他芳香族基之聚合物的光阻。例如，對於在 200nm 以下成像而言，較佳之光阻聚合物含有小於約 5 莫耳百分率之芳香族基，更佳者含有小於約 1 或 2 莫耳百分率之芳香族基，更較佳者為含有小於約 0.1、0.02、0.04 和 0.08 莫耳百分率之芳香族基，而又更佳者為含有小於約 0.01 莫

耳百分率之芳香族基。尤較佳者為該等聚合物完全不含芳香族基。因為芳香族基對 200nm 以下之輻射具高吸收性，所以對於用在以此短波長輻射成像之光阻中的聚合物係不適宜的。

實質上不含或完全不含芳香族基且可與本發明之 PAG 共同調配以提供用於 200nm 以下成像的光阻之適合的聚合物係揭示於 Shipley 公司之歐洲申請案第 EP930542A1 號及美國專利第 6,692,888 及 6,680,159 號中。

實質上不含或完全不含芳香族基之適合的聚合物可適當地含有：丙烯酸酯單元(如光酸不穩定之丙烯酸酯單元)，其可由丙烯酸甲基金剛烷酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷酯、丙烯酸乙基葑基酯、甲基丙烯酸乙基葑基酯等之聚合反應所提供；經稠合之非芳香族脂環族基，此等基可由降冰片烯化合物或其他具有環內碳-碳雙鍵之脂環族化合物之聚合反應所提供；酸酐，此等可由馬來酸酐和/或伊康酸酐之聚合反應所提供；等。

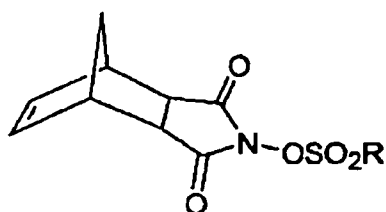
本發明較佳之負作用型組成物包括：在暴露於酸之後會固化、交聯或硬化之物質，以及本發明的光活性成分之混合物。特別較佳負作用型組成物包括：如酚系樹脂之樹脂黏合劑、交聯劑成分以及本發明之光活性成分。此等組成物及其用途已揭露於歐洲專利申請案第 0164248 號與第 0232972 號以及授予 Thackeray 等人之美國專利案第 5,128,232 號中。用作樹脂黏合劑成分之較佳酚系樹脂包括酚醛樹脂(novolak)以及如上所述之聚(乙烯基酚)。較佳

交聯劑包括胺系物質，其包括三聚氰胺(melamine)、甘脲(glycoluril)、以苯并胍胺(benzoguanamine)為主之物質以及以尿素(urea)為主之物質。通常最佳者為三聚氰胺-甲醛樹脂。此等交聯劑係購自如由 Cytec 工業所出售之商品名為 Cymel 300、301 以及 303 之三聚氰胺樹脂。甘脲樹脂為 Cytec 工業所出售之商品名為 Cymel 1170、1171 以及 1172 者；以尿素為主之樹脂則係以商品名為 Beetle 60、65 以及 80 販售；而苯并胍胺樹脂則係以商品名為 Cymel 1123 和 1125 販售。

對於在 200nm 以下(例如 193nm)波長中成像而言，較佳之負作用型光阻係揭露於授予 Shipley 公司的 W0 03077029 號中。

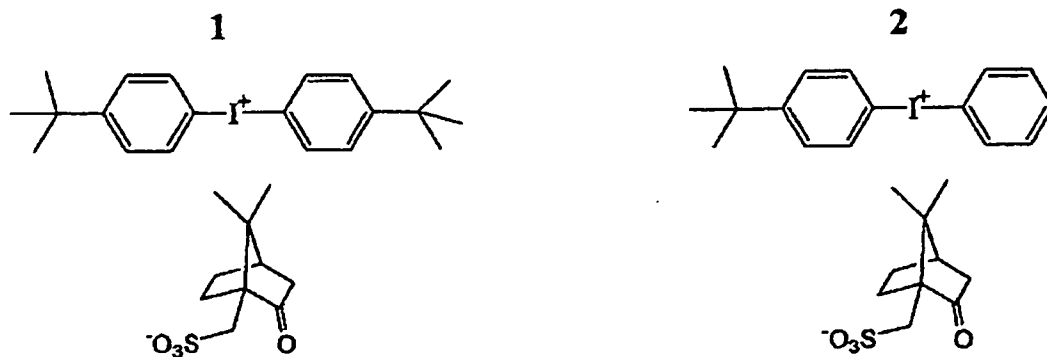
依據本發明所使用之阻劑的樹脂成分係典型使用足以使經曝光之阻劑塗層可以例如水溶性鹼性溶液顯影之量。更具體言之，樹脂黏合劑適當地包含阻劑總固體之 50 至約 90 重量%。該光活性成分應以足以能在阻劑塗層中生成潛像(latent image)之用量存在。更具體而言，該光活性成分係適當地以阻劑總固體的約 1 至 40 重量%之量存在。典型地，較少量之該光活性成分係適用於化學放大阻劑。

本發明之阻劑組成物亦包括光酸產生劑(photoacid generator，亦即“PAG”)，該光酸產生劑係適當地以足以在暴露於活化輻射後於阻劑塗層中產生潛像之量使用。較佳用於在 193nm 和 248nm 成像之 PAG 包含亞胺磺酸酯(imidosulfonate)，例如下式之化合物：



其中，R 為樟腦基、金剛烷基、烷基(如 C₁₋₁₂ 烷基)以及全氟烷基，如全氟(C₁₋₁₂ 烷基)，尤其是全氟辛烷磺酸酯以及全氟壬烷磺酸酯。該特佳之 PAG 為 N-[(全氟辛烷磺基)氧基]-5-降冰片烯-2,3-二甲醯亞胺。

磺酸化合物(sulfonate compound)，尤其是磺酸鹽類，亦為適合的 PAG。兩種適合用於 193nm 與 248nm 成像之試劑係為下列所示之 PAG1 與 PAG2：



此等磺酸化合物之製備係揭露於歐洲專利申請案第 96118111.2 號(公開號為 0783136)中，其中詳細記載上述 PAG1 之合成。

與非上述樟腦磺酸基之陰離子錯合之上述兩種鎂化合物亦為適合者。尤其，較佳的陰離子包括式 RSO_3^- 者，其中 R 為金剛烷、烷基(C₁₋₁₂ 烷基)以及全氟烷基，如全氟(C₁₋₁₂ 烷基)，尤其是全氟辛烷磺酸鹽以及全氟丁烷磺酸鹽等。

其他習知 PAG 亦可用於如本發明所使用之光阻中。特別對 193nm 成像而言，通常較佳者為不含有芳香族基之

PAG，如上文所述之亞胺磺酸酯，以提供增進之透明度。

本發明阻劑之較佳視需要的添加劑為添加鹼(added base)，尤其是氫氧化四丁基銨(tetrabutylammonium hydroxide：簡稱作 TBAH)或乳酸四丁基銨，該等添加劑可增進經顯影阻劑的浮雕影像之解析度。對在 193nm 成像的阻劑而言，該較佳添加鹼為阻胺(hindered amine)，例如二氮雜雙環十一烯或二氮雜雙環壬烯。該添加鹼係適當地使用相當少的量，例如相對於總固體之約 0.03 至 5 重量%。

如本發明所使用之光阻亦可含有其他視需要之物質。例如，其他視需要之物質包括抗條紋劑、增塑劑、速度增進劑等。除了填充劑與染料可存在相當大濃度(例如阻劑乾成分總重的約 5 至 30 重量%的量)之外，此等視需要之添加劑在光阻組成物中典型地存在較小濃度。

本發明之負作用型光阻典型地含有交聯成分，該交聯成分較佳係作為個別阻劑成分。胺系交聯劑，例如三聚氰胺(如 Cymel 公司的三聚氰胺樹脂)，其通常為較佳者。

如本發明所使用之光阻通常係以下列習知方法製備。例如，本發明之阻劑可藉由將光阻的成分溶於下列適當的溶劑中製成塗覆組成物：例如，二醇醚如 2-甲氧基乙基醚(二-乙二醇-二甲醚)、乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚醋酸酯；乳酸酯如乳酸乙酯或乳酸甲酯，其中以乳酸乙酯為較佳者；丙酸酯，尤其是丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙氧基丙酸乙酯；賽路蘇酯(Cellosolve ester)如甲基賽路蘇醋酸酯；芳香族烴如甲苯或二甲苯；或酮如

甲基乙基酮、環己酮以及 2-庚酮。光阻的固體含量典型地係在光阻組成物總重的 5 至 35 重量%間變化。而上述溶劑之摻合物亦為適合的。

[微影製程]

液體光阻組成物可由例如旋塗、浸塗、滾塗或其他習知塗覆技術施予至基材上。旋塗時，塗覆溶液的固體含量可依照所使用之特定塗覆裝置、溶液黏度、旋塗機的速度以及旋塗的時間進行調整以獲得所欲之膜厚。

如本發明所使用之光阻組成物係適當地施用於習知用於以光阻塗覆之製程的基材上。例如，該組成物可施用在製造微處理器與其他積體電路元件之矽晶圓上或塗覆有二氧化矽之矽晶圓上。亦適當地使用鋁-氧化鋁、砷化鎵、陶瓷、石英、銅、玻璃基材。光阻亦可適當地施用於抗反射層上，尤其是有機抗反射層上。

本發明之外塗組成物可藉由任何適合之方法施用於光阻組成物上，其中以旋塗較佳。

將光阻塗覆於表面上後，可加熱乾燥之以移除溶劑，較佳直到該光阻塗覆物不再具黏著性，或者如上所述，可在施予該外塗層組成物並於單一熱處理的步驟中大致移除光阻組成物層與外塗組成物層兩者之溶劑後，將該光阻層乾燥。

之後，將具有外塗組成物層之光阻層暴露於活化該光阻的光活性成分之圖案化輻射。

浸潤式微影系統中，曝光機(特別指投射透鏡)與塗覆

有光阻的基材間之空隙係充滿浸潤液，該浸潤液為例如水或水與一種或多種能提升折射率予流體之添加劑（例如硫酸鈉）之混合液。較佳者為該浸潤液（例如水）已處理過以避免氣泡，例如可將水中的氣體除去以避免奈米氣泡。

本文中所提及之“浸潤曝光”或其他相似字詞意指曝光係在插置於曝光機與所塗覆之光阻組成物層之間之流體層（例如水或具有添加劑之水）中進行者。

於曝光步驟期間（不論是有插置流體之浸潤式或是無插置此流體之非浸潤式），依照曝光機與光阻組成物之成分，該光阻組成物層典型地係暴露至具有約 1 至 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 範圍之曝光能量之圖案化活性輻射。本文中所提及之“以活化該光阻之輻射曝光該光阻組成物”意指該輻射能在光阻中，例如藉由造成光活性成分（例如由光酸產生劑化合物中產生光酸）之反應而生成潛像。

如上所述，光阻組成物較佳為以短曝光波長，特別是 300nm 以下和 200nm 以下之曝光波長光活化者，其中用 248nm 和 193nm 以及 EUV 和 157nm 為特別較佳之曝光波長。

曝光後，較佳係將該組成物之膜層於約 70°C 至約 160°C 的溫度範圍內烘烤。其後，將該膜顯影，其較佳者係用水性顯影液處理，該水性顯影劑係例如氫氧化四級銨溶液，如氫氧化四烷基銨溶液；各種胺溶液（較佳為 0.26N 氫氧化四甲銨），如乙胺、正丙胺、二乙胺、二-正丙胺、三乙胺或甲二乙胺；醇胺如二乙醇胺或三乙醇胺；環狀胺如吡咯、吡啶等。通常，顯影係使用此技藝中習知公認之方

法。

將塗覆於基材上之光阻顯影之後，經顯影後之基材可在無阻劑的該等區域上選擇性加工，例如依此技藝中習知之方法藉由化學蝕刻或電鍍無阻劑的基材區域而進行。對於製造微電子基材而言，例如製造二氧化矽晶圓，其適合的蝕刻劑包括施作電漿流之氣體蝕刻劑，如鹵素電漿蝕刻劑（例如以氯或氟為主的蝕刻劑，如 Cl_2 或 CF_4/CHF_3 蝕刻劑）。經此製程之後，可使用習知剝離技術將該阻劑從加工基材中移除。

以下非限制性實施例係用以說明本發明。

[實施例 1] 外塗組成物之製備與塗覆

本發明之塗覆組成物係藉由將下列成分以組成物總重為基準計之下列用量混合而予以製備：

1. 3.0 重量%之聚甲基丙烯酸第三丁酯-共-甲基丙烯酸 (80/20)
2. 10.0 重量%之二丙二醇單甲基醚
3. 87.0 重量%之 2-甲基-1-丁醇

將此組成物旋塗於已施於矽晶圓基材上之經乾燥的光阻層上。觀察該阻劑其並無厚度耗損。在整個所施予的塗覆層中，其具有小於 1% 塗覆層厚度變化之良好塗覆品質。

[實施例 2] 外塗組成物之製備與塗覆

本發明之另一塗覆組成物係藉由將下列成分以組成物總重為基準計之下列用量混合而予以製備：

1. 3.0 重量%之聚甲基丙烯酸第三丁酯-共-甲基丙烯酸

(80/20)

2. 0.015 重量%之 PF-656 經氟化之界面活性劑
3. 10.0 重量%之二丙二醇單甲基醚
4. 86.085 重量%之 2-甲基-1-丁醇

將此組成物旋塗於已施於矽晶圓基材上之經乾燥的光阻層上。在整個所施予的塗覆層中，其具有小於 1% 塗覆層厚度變化之良好塗覆品質。

[實施例 3]組成物之製備與微影製程

本發明之另一外塗組成物係藉由將下列成分以組成物總重為基準計之下列用量混合而予以製備：

1. 3.0 重量%之聚甲基丙烯酸第三丁酯-共-甲基丙烯酸 (80/20)
2. 0.009 重量%之聚甲基丙烯酸第三丁酯
3. 0.015 重量%之 PF-656 經氟化之界面活性劑
4. 10.0 重量%之二丙二醇單甲基醚
5. 86.076 重量%之 2-甲基-1-丁醇

將此組成物旋塗於已施於矽晶圓基材上之經乾燥的光阻層上。在整個所施予的塗覆層中，其具有小於 1% 塗覆層厚度變化之良好塗覆品質。於 193nm 波長下該膜的折射率為 1.63。

[實施例 4]外塗組成物之製備與微影製程

本發明之另一塗覆組成物係藉由將下列成分以組成物總重為基準計之下列用量混合而予以製備：

1. 3.0 重量%之聚甲基丙烯酸第三丁酯-共-甲基丙烯酸

2. 0.009 重量%之聚甲基丙烯酸第三丁酯
3. 0.015 重量%之 PF-656 經氟化之界面活性劑
4. 0.03 重量%之全氟丁烷磺酸三苯基鎢
5. 10.0 重量%之二丙二醇單甲基醚
6. 86.061 重量%之 2-甲基-1-丁醇

將此組成物旋塗於已施於矽晶圓基材上之經乾燥的光阻層上。在整個所施予的塗覆層中，其具有小於 1% 塗覆層厚度變化之良好塗覆品質。於 193nm 波長下該膜的折射率為 1.63。

[實施例 5] 外塗組成物之製備與微影製程

本發明之另一塗覆組成物係藉由將下列成分以組成物總重為基準計的下列用量混合而予以製備：

1. 3.0 重量%之聚甲基丙烯酸第三丁酯-共-甲基丙烯酸
2. 0.009 重量%之 94/6 的聚(甲基丙烯酸第三丁酯-共-甲基丙烯酸)
3. 0.015 重量%之 PF-656 經氟化之界面活性劑
4. 0.03 重量%之全氟丁烷磺酸三苯基鎢
5. 10.0 重量%之二丙二醇單甲基醚
6. 86.061 重量%之 2-甲基-1-丁醇

將此組成物旋塗於已施於矽晶圓基材上之經乾燥的光阻層上。在整個所施予的塗覆層中，其具有小於 1% 塗覆層厚度變化之良好塗覆品質。於 193nm 波長下該膜的折射率為 1.63。

[實施例 6] 外塗組成物之製備與微影製程

本發明之另一塗覆組成物係藉由將下列成分以組成物總重為基準計之下列用量混合而予以製備：

1. 3.0 重量%之聚甲基丙烯酸第三丁酯-共-甲基丙烯酸
2. 0.009 重量%之 94/6 的聚(甲基丙烯酸第三丁酯-共-丙烯酸羧基乙酯)
3. 0.015 重量%之 PF-656 經氟化之界面活性劑
4. 0.03 重量%之全氟丁烷磺酸三苯基鎢
5. 10.0 重量%之二丙二醇單甲基醚
6. 86.061 重量%之 2-甲基-1-丁醇

將此組成物旋塗於已施於矽晶圓基材上之經乾燥的光阻層上。在整個所施予的塗覆層中，其具有小於 1% 塗覆層厚度變化之良好塗覆品質。於 193nm 波長下該膜的折射率為 1.63。

[實施例 7] 外塗組成物之製備與微影製程

本發明之另一塗覆組成物係藉由將下列成分以組成物總重為基準計之下列用量混合而予以製備：

1. 3.0 重量%之聚甲基丙烯酸第三丁酯-共-甲基丙烯酸
2. 0.009 重量%之聚甲基丙烯酸第三丁酯
3. 0.015 重量%之 PF-656 經氟化之界面活性劑
4. 0.03 重量%之全氟丁烷磺酸三苯基鎢
5. 0.00015 重量%之 NaCl
6. 10.0 重量%之二丙二醇單甲基醚
6. 86.061 重量%之 2-甲基-1-丁醇

將此組成物旋塗於已施於矽晶圓基材上之經乾燥的光

阻層上。在整個所施予的塗覆層中，其具有小於 1% 塗覆層厚度變化之良好塗覆品質。於 193nm 波長下該膜的折射率為 1.64。

[實施例 8 至 44]其他樹脂系統

製備其他樹脂系統並評估之。明確言之，以另外的共聚物取代上述實施例 1 至 5 中的共聚物 1 並評估之。該等其他共聚物、溶液安定性以及塗覆品質係整理於下表 1 中：

表 1

實施例	單體 1	單體 2	單體 3	比例
8	甲基丙烯酸第三丁酯	甲基丙烯酸	—	98/2
9	甲基丙烯酸第三丁酯	甲基丙烯酸	—	96/4
10	甲基丙烯酸第三丁酯	甲基丙烯酸	—	94/6
11	甲基丙烯酸第三丁酯	甲基丙烯酸	—	90/10
12	甲基丙烯酸第三丁酯	甲基丙烯酸	—	85/15
13	甲基丙烯酸第三丁酯	甲基丙烯酸	—	70/30
14	甲基丙烯酸第三丁酯	甲基丙烯酸	—	60/40
15	丙烯酸第三丁酯	丙烯酸	—	90/10
16	丙烯酸第三丁酯	丙烯酸	—	60/40
17	丙烯酸第三丁酯	甲基丙烯酸	—	90/10
18	丙烯酸第三丁酯	甲基丙烯酸	—	60/40
19	甲基丙烯酸第三丁酯	丙烯酸	—	90/10
20	甲基丙烯酸第三丁酯	丙烯酸	—	60/40
21	甲基丙烯酸乙基環戊酯	丙烯酸	—	90/10
22	甲基丙烯酸乙基環戊酯	丙烯酸	—	60/40
23	丙烯酸乙基環戊酯	丙烯酸	—	90/10
24	丙烯酸乙基環戊酯	丙烯酸	—	60/40
25	甲基丙烯酸乙基環戊酯	甲基丙烯酸	—	90/10
26	甲基丙烯酸乙基環戊酯	甲基丙烯酸	—	60/40
27	甲基丙烯酸乙基環戊酯	甲基丙烯酸	—	90/10
28	甲基丙烯酸乙基環戊酯	甲基丙烯酸	—	60/40
29	丙烯酸乙基己酯	甲基丙烯酸	—	70/30
30	丙烯酸乙基己酯	丙烯酸	—	80/20
31	甲基丙烯酸乙基己酯	甲基丙烯酸	—	60/40
32	甲基丙烯酸乙基己酯	丙烯酸	—	80/20
33	甲基丙烯酸甲基金剛烷酯	甲基丙烯酸	—	70/30
34	甲基丙烯酸甲基金剛烷酯	丙烯酸	—	75/25
35	丙烯酸甲基金剛烷酯	甲基丙烯酸	—	65/35
36	丙烯酸甲基金剛烷酯	丙烯酸	—	60/40
37	丙烯酸乙基己酯	甲基丙烯酸	三羥甲基丙烷三丙烯酸酯	70/25/5
38	丙烯酸乙基己酯	丙烯酸	甲基丙烯酸烯丙酯	70/20/10
39	甲基丙烯酸甲基金剛烷酯	甲基丙烯酸	三甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	70/20/10
40	甲基丙烯酸甲基金剛烷酯	丙烯酸	三羥甲基丙烷三丙烯酸酯	65/25/10
41	丙烯酸第三丁酯	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸烯丙酯	70/20/10
42	甲基丙烯酸第三丁酯	丙烯酸	三甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	65/25/10
43	丙烯酸乙基環戊酯	丙烯酸	甲基丙烯酸烯丙酯	70/20/10
44	甲基丙烯酸乙基環戊酯	甲基丙烯酸	三甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	65/25/10

[實施例 45 至 89]其他多重樹脂系統

以另外的共聚物取代上述實施例 3 至 5 中的第二聚合物(重量較小之成分)並評估之。該等新的其他待測聚合物、溶液安定性以及塗覆品質係整理於下表 2 中：

表 2

實施例	單體 1	單體 2	比例
45	甲基丙烯酸第三丁酯	甲基丙烯酸	98/2
46	甲基丙烯酸第三丁酯	甲基丙烯酸	96/4
47	甲基丙烯酸第三丁酯	甲基丙烯酸	94/6
48	甲基丙烯酸第三丁酯	丙烯酸	98/2
49	甲基丙烯酸第三丁酯	丙烯酸	96/4
50	甲基丙烯酸第三丁酯	丙烯酸	94/6
51	丙烯酸第三丁酯	丙烯酸	98/2
52	丙烯酸第三丁酯	丙烯酸	96/4
53	丙烯酸第三丁酯	丙烯酸	94/6
54	丙烯酸第三丁酯	甲基丙烯酸	98/2
55	丙烯酸第三丁酯	甲基丙烯酸	96/4
56	丙烯酸第三丁酯	甲基丙烯酸	94/6
57	甲基丙烯酸乙基環戊酯	甲基丙烯酸	98/2
58	甲基丙烯酸乙基環戊酯	甲基丙烯酸	96/4
59	甲基丙烯酸乙基環戊酯	甲基丙烯酸	94/6
60	丙烯酸乙基環戊酯	丙烯酸	98/2
61	丙烯酸乙基環戊酯	丙烯酸	96/4
62	丙烯酸乙基環戊酯	丙烯酸	94/6
63	丙烯酸乙基環戊酯	甲基丙烯酸	98/2
64	丙烯酸乙基環戊酯	甲基丙烯酸	96/4
65	丙烯酸乙基環戊酯	甲基丙烯酸	94/6
66	甲基丙烯酸第三丁酯	—	100
67	丙烯酸第三丁酯	—	100
68	丙烯酸乙基環戊酯	—	100
69	甲基丙烯酸乙基環戊酯	—	100
70	甲基丙烯酸乙基己酯	—	100
71	丙烯酸乙基己酯	—	100
72	甲基丙烯酸甲基金剛烷酯	—	100
73	丙烯酸甲基金剛烷酯	—	100
74	甲基丙烯酸乙基己酯		95/5
75	丙烯酸乙基己酯	甲基丙烯酸	95/5
76	丙烯酸乙基己酯	丙烯酸	95/5
77	甲基丙烯酸乙基己酯	甲基丙烯酸	95/5
78	甲基丙烯酸乙基己酯	丙烯酸	95/5
79	甲基丙烯酸甲基金剛烷酯	甲基丙烯酸	95/5
80	甲基丙烯酸甲基金剛烷酯	丙烯酸	95/5
81	丙烯酸甲基金剛烷酯	甲基丙烯酸	95/5
82	丙烯酸甲基金剛烷酯	丙烯酸	95/5
83	丙烯酸甲基金剛烷酯	丙烯酸羧甲酯	95/3
84	丙烯酸甲基金剛烷酯	丙烯酸羧乙酯	95/6
85	丙烯酸第三丁酯	丙烯酸羧乙酯	96/4
86	甲基丙烯酸第三丁酯	丙烯酸羧乙酯	95/6
87	甲基丙烯酸第三丁酯	丙烯酸羧甲酯	95/6
88	丙烯酸第三丁酯	丙烯酸羧甲酯	96/4
89	甲基丙烯酸第三丁酯	丙烯酸羧乙酯	95/6

[實施例 90] 界面活性劑之評估

以另外的界面活性劑和表面改質劑取代上述實施例 5 塗覆組成物中的 Surfynol 440 並評估之。該溶液安定性以及塗覆品質係整理於下表 3 中：

表 3

商品名稱	類型	含量 (重量%)	溶液 安定性	塗覆品質
Dynol 604	乙基氧基化炔二醇 (非離子型)	0.001	不安定	不良
Pluronic 25R2	聚丙烯/環氧乙烷之聚合物 (非離子型)	0.001	安定	良好
Polyfox 151N	經氟化之寡聚物 (非離子型)	0.002	不安定	不良
Polyfox 156A	經氟化之寡聚物 (陰離子型)	0.100	安定	良好
Silwet 7604	矽氧烷-PEO (非離子型)	0.001	不安定	不良
	乙氧基化酚 (非離子型)	0.001	安定	良好
	聚乙二醇-丙基三乙氧基矽烷 (非離子型)	0.001	安定	良好
Surfynol 465	乙基氧基化炔二醇 (非離子型)	0.001	安定	良好
Surfynol 485	乙基氧基化炔二醇 (非離子型)	0.001	安定	良好

[實施例 91] 水接觸角之評估

對於具有列於下表 4 之用於組成物中之特定樹脂之實例組成物之塗覆組成物進行水接觸角之評估。多種水接觸角(靜態、後退、前進以及滑動)通常係根據揭露於 Burnett 等人發表於 J. Vac. Sci. Techn. B, 23(6), 第 2721-2727 頁(2005 年 11 月/12 月)之方法予以評估。結果係示於下表

4 中：

表 4

實施例	基質聚合物	θ 靜態	θ 後退	θ 前進	θ 滑動
1	80/20 甲基丙烯酸第三丁酯/甲基丙烯酸	80	63	86	27
1	70/30 甲基丙烯酸第三丁酯/甲基丙烯酸	80	52	84	33
1	60/40 甲基丙烯酸第三丁酯/甲基丙烯酸	77	41	80	42
2	80/20 甲基丙烯酸第三丁酯/甲基丙烯酸	89	63	89	27
2	70/30 甲基丙烯酸第三丁酯/甲基丙烯酸	84	52	86	36
2	60/40 甲基丙烯酸第三丁酯/甲基丙烯酸	84	43	83	46
4	60/40 甲基丙烯酸第三丁酯/甲基丙烯酸	89	77	91	17
5	60/40 甲基丙烯酸第三丁酯/甲基丙烯酸	88	74	91	17
6	60/40 甲基丙烯酸第三丁酯/甲基丙烯酸	87	71	90	20
7	60/40 甲基丙烯酸第三丁酯/甲基丙烯酸	87	79	91	12

[實施例 92] 浸潤式微影

將實施例 1 之塗覆組成物旋塗於具有已經沈積有於 193nm 可解嵌段之甲基丙烯酸酯之正型光阻塗層之矽晶圓上。然後將該光阻於浸潤式微影系統中以波長 193nm 之圖案化輻射成像。

[實施例 93] 缺陷降低

將 193nm 化學放大正型光阻旋塗於矽晶圓基材上並將塗覆過之晶圓於真空加熱板上軟烤以移除溶劑。

對於一塗覆有阻劑之晶圓，係旋塗揭露於實施例 1 之類型之塗覆組成物。對於另一塗覆有阻劑之晶圓，並沒有施用外塗塗覆組成物。

將兩晶圓暴露於圖案化之 193nm 輻射，曝光後烘烤且之後以水溶性鹼性顯影溶液顯影。該塗覆有揭露於實施例 5 之組成物類型之晶圓顯示出比未經塗覆之晶圓較少的顯影後缺陷(可辨別之殘餘物)。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種經塗覆之基材，包括：
 - 於基材上之光阻組成物層；
 - 於該光阻組成物層上之有機組成物，該有機組成物包含共聚物樹脂，該共聚物樹脂包含一個或多個親水性基團。
2. 一種經塗覆之基材，包括：
 - 於基材上之光阻組成物層；
 - 於該光阻組成物層上之有機組成物，該有機組成物包含(i)第一種樹脂以及(ii)不同於該第一種樹脂之第二種樹脂，其中該第一種樹脂與第二種樹脂之至少一者包含一個或多個親水性基團。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之基材，其中，該光阻組成物層上之該有機組成物的樹脂包含光酸不穩定基。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之基材，其中，該光阻組成物層上之該有機組成物的樹脂包含一個或多個酯基、縮醛基、醚基、羥基或羧基。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之基材，其中，該光阻組成物層上之該有機組成物包含一個或多個酸產生劑化合物。
6. 一種光阻組成物之加工方法，包括：
 - (a) 於基材上施予光阻組成物，以於該基材上形成光阻組成物層；
 - (b) 於該光阻組成物層上施予包含共聚物樹脂之有機

- 組成物，該共聚物樹脂包含一個或多個親水性基團；
- (c) 將該光阻組成物層暴露於活化該光阻組成物之輻射。
7. 一種光阻組成物之加工方法，包括：
- (a) 於基材上施予光阻組成物，以於該基材上形成光阻組成物層；
- (b) 於該光阻組成物層上施予包含(i)第一種樹脂以及(ii)不同於該第一種樹脂之第二種樹脂之有機組成物，其中該第一種樹脂與第二種樹脂之至少一者包含一個或多個親水性基團；
- (c) 將該光阻組成物層暴露於活化該光阻組成物之輻射。
8. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之方法，其中，該光阻組成物層係經浸潤式曝光者且該基材為微電子晶圓基材。
9. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之方法，其中，該光阻組成物層係暴露於波長為 193nm 之輻射。
10. 一種用於與下方光阻組成物層併用之塗覆組成物，該塗覆組成物包括：
- (a) 一種或多種酸產生劑化合物；
- (b) (i)第一種樹脂以及(ii)不同於該第一種樹脂之第二種樹脂，其中該第一種樹脂與第二種樹脂之至少一者包含一個或多個親水性基團。