



(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 I468858 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 11 日

(21) 申請案號：099118500 (22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 08 日

(51) Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)** **G03F7/16 (2006.01)**
G03F7/26 (2006.01)

(30) 優先權：2009/06/08 美國 61/185,175

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

(72) 發明人：王大洋 WANG, DEYAN (US) ; 巴克雷 喬治 G BARCLAY, GEORGE G. (GB) ;
 依斯泰勒 湯瑪士 A ESTELLE, THOMAS A. (US) ; 史皮蘇可 肯尼斯 J
 SPIZUOCO, KENNETH J. (US) ; 康 多瑞姿 KANG, DORIS (US)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

(56) 參考文獻：
 TW 201007387A1 EP 2003504A2

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 42 頁

(54) 名稱

光微影製程

PROCESSES FOR PHOTOLITHOGRAPHY

(57) 摘要

本發明係提供新的微影處理方法，其係特別有用於浸潤微影方案。於一態樣中，本發明之製程係包含：將光阻劑組成物塗覆於基板上；將該光阻劑層曝光於用於該光阻劑組成物之活化輻射；移除部份而非全部之該經曝光之光阻劑層；以及顯影該經處理之光阻劑層以提供光阻劑浮雕影像(relief image)。

New lithographic processing methods are provided which are particularly useful in immersion lithography schemes. In one aspect, processes of the invention comprise: applying on a substrate a photoresist composition; exposing the photoresist layer to radiation activating for the photoresist composition; removing a portion but not all of the exposed photoresist layer; and developing the treated photoresist layer to provide a photoresist relief image.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99114500

※ 申請日：99.6.8 ※IPC 分類：G03F 7/004

一、發明名稱：(中文/英文) G03F 7/16

光微影製程 G03F 7/26

PROCESSES FOR PHOTOLITHOGRAPHY

二、中文發明摘要：

本發明係提供新的微影處理方法，其係特別有用於浸潤微影方案。於一態樣中，本發明之製程係包含：將光阻劑組成物塗覆於基板上；將該光阻劑層曝光於用於該光阻劑組成物之活化輻射；移除部份而非全部之該經曝光之光阻劑層；以及顯影該經處理之光阻劑層以提供光阻劑浮雕影像(relief image)。

三、英文發明摘要：

New lithographic processing methods are provided which are particularly useful in immersion lithography schemes. In one aspect, processes of the invention comprise: applying on a substrate a photoresist composition; exposing the photoresist layer to radiation activating for the photoresist composition; removing a portion but not all of the exposed photoresist layer; and developing the treated photoresist layer to provide a photoresist relief image.

四、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無適當代表化學式

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於微影製程，其係特別有用於浸潤微影。於一態樣中，本發明之製程係包含：將光阻劑組成物塗覆於基板上；將該光阻劑層曝光於用於該光阻劑組成物之活化輻射；移除部份而非全部之該經曝光之光阻劑層；以及顯影該經處理(亦即，經部份移除)之光阻劑層以提供光阻劑浮雕影像。

【先前技術】

光阻劑為用於將影像轉移至基板之光敏膜。光阻劑之塗層係形成於基板上，隨後該光阻劑層係通過光罩曝光於活化輻射源。該光罩具有該活化輻射不可穿透之區域以及該活化輻射可穿透之其他區域。曝光於活化輻射係使該光阻劑塗層發生光誘導之化學轉變，藉以將該光罩之圖案轉移至塗覆有該光阻劑之基板上。曝光之後，使該光阻劑顯影，以提供允許該基板之選擇性加工的浮雕影像。參見美國專利申請公開案第 2006/0246373 號及第 2006/0246373 號。

半導體工業之成長藉由穆爾定律(Moore's law)驅動，該定律指出 IC 裝置之複雜性平均每兩年即翻倍。此必然需要微影地轉移具有不斷減小之特徵尺寸的圖形及結構。

儘管目前可獲得之光阻劑係適用於多種應用，目前之阻劑也可具有重大缺點，而於高效能應用(如高解析度之次-0.25 微米(sub-quarter micron)甚至次-0.1 微米特徵之

形成)中尤甚。

【發明內容】

我們現在提供新光阻劑製程，其係特別適用於浸潤微影。

我們業驚奇地發現，本發明之方法可導致鹼性顯影劑水溶液顯影後之缺陷降低。此缺陷之降低可包括顯影時於無光阻劑之區域中有機殘質之降低以及於影像阻劑線或其他特徵間之微橋之降低。

更特別地，於一態樣中，本發明之製程可適當地包含：(a)將光阻劑組成物塗覆於基板上；(b)將該光阻劑層浸潤曝光於用於該光阻劑組成物之活化輻射；(c)處理該經曝光之光阻劑層以調整該光阻劑層之水接觸角；以及(d)顯影該經處理之光阻劑層以提供光阻劑浮雕影像。

於另一態樣中，本發明之製程可適當地包含：(a)將光阻劑組成物塗覆於基板上；(b)將該光阻劑層浸潤曝光於用於該光阻劑組成物之活化輻射；(c)移除部份該經曝光之光阻劑層；以及(d)顯影該經處理之光阻劑層以提供光阻劑浮雕影像。

【實施方式】

該經曝光之光阻劑層較佳係於顯影之前予以處理，藉此該光阻劑層之比較疏水性之組分(如可位於該阻劑層之頂部者)係相對於該阻劑之其他較不疏水性之組分(如具有酸不穩定基(acid-labile group)之樹脂)選擇性地移除。

此對於該經曝光之光阻劑之處理可適當地於曝光後

烘烤步驟之前、實質上相同時間、或之後予以執行。於眾多例中，較佳者可能為於曝光後烘烤之後及顯影之前執行該處理步驟。

較佳之顯影之前、曝光之後之處理策略係包括，以溶劑組成物處理該經曝光之光阻層，該溶劑組成物係適當地包含一種或多種有機或非有機溶劑。於至少某些態樣中，較佳係該溶劑組成物包含一種或多種相對疏水性溶劑或實質上與光阻塗層不互溶之溶劑的顯著部份(如，基於溶劑組成物總重量之至少 10、20、30、40、50、60、70、80 或 90 重量百分比)。此等不互溶之溶劑可包括比較非極性之有機溶劑(如，不含有醇部份、羧基部份或氰基部份之溶劑)，或此等不互溶之溶劑為非實質上與光阻劑層混溶之溶劑如水。適當之疏水性溶劑係包括，如異戊基醚、己烷、環己烷、庚烷、辛烷及其異構物或異構物混合物，以及水。此等疏水性溶劑可適當地與一種或多種比較不疏水性且與光阻層更互溶之溶劑摻混，該比較不疏水性且與光阻層更互溶之溶劑係例如含有相對較極性之溶劑的溶劑(如可藉由醇、羧基提供者)，如乳酸乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇甲醚(PGME)、二丙二醇單甲醚及四氫呋喃。PGME、二丙二醇單甲醚及四氫呋喃可與水互溶，若使用水作為該溶劑組成物之實質上不互溶之組分，則可有效地採用 PGME、二丙二醇單甲醚及四氫呋喃。

適當之曝光之後、顯影之前之處理步驟可隨著所使用之具體光阻及處理方法改變，且可輕易地憑經驗決定。曝

光之後、顯影之前之適當處理步驟不會移除使官能性浮雕影像之後續顯影受抑制之量之光阻層(如移除過量光阻層)。較佳之曝光之後顯影之前之剝離或移除處理步驟將提供相對於其中不採用該處理步驟之相同製程及材料來得提升之微影結果，如其中藉由顯影將有較少量非所欲之顯影後有機殘質保留於基板表面之無阻劑之區域。

於一較佳之具體實施例中，係於以 0.26N 氫氧化四甲基銨顯影劑顯影之前，將該經曝光且經曝光後烘烤之光阻層與室溫(20°C)之有機溶劑組成物(較佳係含有至少 30 重量百分比之非極性(或疏水性)溶劑，如環己烷或異戊基醚)接觸(攪煉模式)20 至 60 秒。將此溶劑組成物動態應用(離心澆鑄經阻劑塗覆之晶圓)約 5 秒或更長時間亦可為適當者。

用於本發明之方法之較佳光阻劑可包含一種或多種樹脂，光活化組分，以及一種或多種實質上與該一種或多種樹脂不相混合之材料。此等光阻劑係於美國專利公開案第 2006/0246373 號中揭示之。用於本發明之方法之特佳光阻劑可包含一種或多種樹脂；光活化組分；以及一種或多種包含下列之材料：1) 矽(Si)取代，2) 氟取代，3) 高度分支鏈聚合物，及/或 4) 聚合物顆粒。此等光阻劑亦於美國專利公開案第 2006/0246373 號中揭示之。

如本文中指代者，於此等光阻劑中，一種或多種實質上與該一種或多種光阻劑樹脂不相混合之材料可為加入該光阻劑中，導致以水性鹼性顯影時缺陷降低之任何材料。

用於本發明之光阻劑中的適當之實質上不相混合之材料係包含組成物，該組成物係包含矽或氟取代。

用於本發明之方法之光阻劑中之一種或多種材料較佳係包含酸性基如羧基、氟化醇(如 $(CF_3)_2C(OH)-$)、磺醯胺、及/或經雜取代之碳環芳基之部份。

亦較佳者係彼等含有光酸-不穩定基之實質上不相混合之材料(該等光酸-不穩定基係諸如光酸-不穩定酯基或光酸-不穩定縮醛基)，包括如本文描述之用於化學放大型光阻劑之樹脂組分中的此等基。

用於本發明之方法之光阻劑中之較佳之實質上不相混合之材料亦可溶於用以配製該光阻劑組成物之相同有機溶劑中。

與該光阻劑之樹脂組分之該一種或多種樹脂相比，用於本發明之方法之光阻劑中之特佳之實質上不相混合之材料亦將具有較低之表面能及/或較小之流體動力體積。該較低之表面能可促使該實質上不相混合之材料向經塗覆之該光阻塗層的頂部或上部區域偏析(segregation)或遷移。此外，相對較小較高之流體動力體積亦可為較佳者，蓋因其能促使該一種或多種不相混合之材料向經塗覆之該光阻塗層的上部區域有效遷移(更高擴散係數)。

用於本發明之光阻劑中之較佳實質上不相混合之材料亦將溶於光阻劑顯影劑組成物(0.26N 鹼性水溶液)中。因此，除了上揭之光酸-不穩定基之外，其他水性鹼溶性基如羥基、氟醇基($-CH(CF_3)_2$)、羧基等可包括於該實質上不

相混合之材料中。

用於本發明之方法之光阻劑之適當的實質上不相混合之材料亦可為顆粒形式。此等顆粒可包括以離散顆粒形式聚合之聚合物，即呈分開且區別之聚合物顆粒。此等聚合物顆粒典型係具有一個或多個不同於線性或梯形聚合物（如線性或梯形矽聚合物）之特徵。舉例而言，此等聚合物顆粒可具有設定之尺寸及低分子量分佈。更特別地，於較佳態樣，可於本發明之光阻劑中採用複數種平均顆粒尺寸（直徑）為約 5 至 3,000 埃，更佳約 5 至 2,000 埃，再更佳約 5 至 1,000 埃，又更佳約 10 至 500 埃，甚至更佳約 10 至 50 或 200 埃之聚合物顆粒。對於多數應用來說，尤其較佳之顆粒係具有小於約 200 或 100 埃之平均顆粒尺寸。

用於本發明之方法之光阻劑之另外適當的實質上不相混合之材料可具有 Si 內容物，包括倍半矽氧烷材料、具有 SiO_2 基之材料等。較佳之含矽實質上不相混合之材料亦包括多面體寡聚倍半矽氧烷。

適當之材料係包括下列者：

分支鏈光酸-不穩定基：

如上述討論者，於某些態樣，該一種或多種材料之光酸-不穩定基可比該一種或多種樹脂之光酸-不穩定基更高度分支。用於此態樣之該一種或多種材料的適當之高度分支鏈光酸-不穩定酯基係於美國專利第 6136501 號中揭示之。例如，適當之分支鏈光酸-不穩定酯基可包含具有 5 個或更多個碳原子之視需要經取代之烷基部份，該烷基部

份係具有至少兩個分支之碳原子，即至少兩個二級、三級或四級碳原子。該烷基部份可係非環狀或單環脂環基。適當之烷基部份係包括彼等具有一個、兩個或更多個三級碳原子，及/或一個、兩個或更多個四級碳者。本文所稱之“二級”碳係表示該碳原子係具有兩個非氫取代基(即， $\text{CH}_2\text{RR}'$ ，其中，R及R'係相同或不同，且每一個係除氫以外者);本文所稱之“三級”碳係表示該碳原子係具有三個非氫取代基(即， CHR^1R^2 ，其中，R、R¹及R²係相同或不同，且每一個係除氫以外者);以及本文所稱之“四級”碳係表示該碳原子係具有四個非氫取代基(即， $\text{CRR}'\text{R}^2\text{R}^3$ ，其中，R、R¹、R²及R³各者係相同或不同，且每一個係除氫以外者)。例如，參見 Morrison 及 Boyd 於《有機化學》(Organic Chemistry)，尤其於第 85 頁(第三版，Allyn 及 Bacon)中對彼等術語二級、三級及四級的討論。亦應理解，本文所稱之“烷基”係涵蓋鏈接之碳鏈或分支之碳鏈如亞烷基及伸烷基等。此外，為了本揭露書之目的，本文中將該酯鏈接之酮碳(即 $\text{C}=\text{O}$)指代為“羰基氧”，而將所鏈接之氧(即 $\text{C}=\text{O}(\text{O})$)指代為“羧基氧”。一般較佳者為四級碳直接鏈接(即，沒有其他插入原子下共價鏈接)至如上揭結構中詳述之該酯羧基氧。

酸性基：

如上述討論者，用於本發明之一種或多種材料較佳係包含酸性基如羧基部份、氟化醇類(如 $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})-$)部份、磺醯胺部份、及/或經雜取代之碳環芳基部份。彼等酸性基

係進一步討論如下。

羧基

此等基係具有 $-COOH$ 之官能基的部份，如經一個或多個 $-COOH$ 基取代之 C_{1-25} 烷基。

磺醯胺基

較佳之光阻劑組成物可包含一種或多種材料，該一種或多種材料係包含視需要經取代之磺醯胺基，包括諸如 $RS(=O)(X)NR'_2$ 之基，其中 R 係非氫取代基，尤其是 $-OH$ (以提供 $-SO_3H$)；視需要經取代之 C_{1-20} 烷基；以及拉電子基如鹵素特別是氟或鹵烷基如氟烷基如 F_3C- 。於式 $RS(=O)(X)NR'_2$ 中， X 係間隔物(如化學鍵或1至8碳之鏈接基)，且 R' 之每一個係獨立為氫或非氫取代基如視需要經取代之 C_{1-20} 烷基，包括上揭之定義用於 R 之基。

因此，應理解，本文所稱之“磺醯胺”係涵蓋其中磺醯基(SO_2)部份係直接鏈接至氮者(如式 $RS(=O)(X)NR'_2$ 中之 X 為化學鍵)，以及其中磺醯基(SO_2)部份係藉由1個、2個、3個或更多個原子(如碳原子，如式 $RS(=O)(X)NR'_2$ 中之 X 為 $(-CH_2-)$ ₁₋₃)與該磺醯胺基之氮原子間隔開來。

於本發明之某些態樣，較佳光阻劑組成物係包含具有磺醯胺基之材料的光阻劑組成物，其中，磺醯基(SO_2)部份係藉由1個、2個、3個或更多個非氮原子而與該磺醯胺部份之最鄰近氮分隔開來。

經雜取代之碳環芳基

用於合併入樹脂之經取代之碳環芳基單元較佳係萘

基以及其他經取代之碳環芳基部份，如經雜取代之苯基、萸基、乙烯合萘基(acenaphthyl)、菲基等。通常，具有多個稠合環(如2個或3個稠合環，其中至少一個係碳環芳基)之經雜取代之碳環芳基為較佳者，諸如經雜取代之萘基、萸基、乙烯合萘基、菲基等。

碳環基可具有各種雜取代基，通常較佳係含氧及含硫之取代基。例如，本發明樹脂之經雜取代之碳環芳基較佳係包括彼等具有一個或多個羥基(-OH)、硫基(-SH)、醇基(如羥基 C₁₋₆ 烷基)、硫基烷基(如 HSC₁₋₆ 烷基)、烷醯基(如 C₁₋₆ 烷醯基如甲醯基或醯基)、烷基硫化物如 C₁₋₆ 烷基硫化物、羧酸酯(包括 C₁₋₁₂ 酯)、烷基醚包括 C₁₋₈ 醚等之芳基。含雜原子之取代基之至少一個雜原子較佳係具有氫取代基(如較之於烷氧基，羥基係較佳者)。亦較佳係該雜基係具有直接鏈接至該碳環之雜原子(如羥基或硫基環取代基)，或雜原子係經活化之碳的取代基如 -CH₂OH 或 -CH₂SH 之環取代基，或其他一級羥基或硫基烷基。

用於本發明之光阻劑之具有經雜取代之碳環芳基單元之較佳材料(其可為實質上不相混和之材料)亦可包含除了經取代之碳環芳基單元之外之重複單元，尤其是非芳香族單元如藉由丙烯酸酯或視需要經取代之環狀烯烴(尤其是脂環或雜脂環基)之聚合所提供者，如經聚合之視需要經取代之降蒎烯。較佳地，至少一種該樹脂重複單元係含有光酸-不穩定基如光酸-不穩定酯部份或光酸-不穩定縮醛部份。為了在 193 奈米(nm)成像之光阻劑中使用，尤其較

佳之實質上不相混和之樹脂係實質上不含除了該羥基萘基或其他經雜取代之碳環芳基之外的任何芳香部份。

另外較佳之聚合物單元可為藉由酸酐(如馬來酸酐或伊康酸酐)或內酯之聚合予以提供,如藉由適當之丙烯酸酯之聚合予以提供如丙烯醯氧基-降莖烷-丁內酯等。

用於本發明之光阻劑之具有經雜取代之碳環芳基單元之材料(其可為實質上不相混和之材料)可適當地含有相對寬範圍之量的羥基萘基單元或其他經雜取代之碳環芳基。使用含有極小量之該羥基萘基單元的樹脂,可達成良好之微影結果。舉例而言,用於本發明之光阻劑之樹脂(其可為實質上不相混和之材料)可適當地含有少於約 50 或 40 莫耳百分比(基於樹脂之總單元計)之經雜取代之碳環芳基,或甚至少於 30、20、15 或 10 莫耳百分比(基於該聚合物之總單元計)之經雜取代之碳環芳基。實際上,實質上不相混和之樹脂可適當地含有約 0.5、1、2、3、4、5、6、7 或 8 莫耳百分比(基於樹脂之總單元計)之羥基萘基。典型地,樹脂將含有至少約 1、2、3、4 或 5 莫耳百分比(基於樹脂之總單元計)之經雜取代之碳環芳基單元,如羥基萘基單元。通常較佳係含有至少或高達約 5、10、20、30、40 或 45(基於樹脂之總單元計)之經雜取代之碳環芳基單元(如羥基萘基單元)之樹脂。

用於本發明之光阻劑中的具有經雜取代之碳環芳基單元之較佳材料(其可為實質上不相混和之材料)係於 193nm 成像,並將實質上不含苯基或任何其他除了該經雜

取代之碳環芳基單元外之芳香基。舉例而言，較佳聚合物係含有少於約 5 莫耳百分比之除了該經雜取代之碳環芳基單元外之芳香基，更佳係含有少於約 1 或 2 莫耳百分比之除了該經雜取代之碳環芳基單元外之芳香基。

如經討論者，本發明之光阻劑之經雜取代之碳環芳基材料之各種部份、樹脂單元及其他組分可視需要經取代。

“經取代”之取代基可於一個或多個可用位置(典型於 1 個、2 個或 3 個位置)經一個或多個適當之基取代，該適當之基係諸如鹵素(尤其是 F、Cl 或 Br)；氰基；C₁₋₈ 烷基；C₁₋₈ 烷氧基；C₁₋₈ 烷硫基；C₁₋₈ 烷基磺醯基；C₂₋₈ 烯基；C₂₋₈ 炔基；羥基；硝基；烷醯基如 C₁₋₆ 烷醯基如醯基等；等。

合併入樹脂之經取代之碳環芳基單元較佳係經一個或多個羥基(-OH)、硫基(-SH)、醇(如羥基 C₁₋₆ 烷基)、硫基烷基(如 HSC₁₋₆ 烷基)、烷醯基(如 C₁₋₆ 烷醯基如甲醯基或醯基)、烷基硫化物如 C₁₋₆ 烷基硫化物、羧基化物(包括 C₁₋₁₂ 酯)、烷基醚包括 C₁₋₈ 醚等取代之萘基。含雜原子之取代基之至少一個雜原子較佳係具有氫取代基(如較之於烷氧基，羥基係較佳者)。亦較佳係該雜基係具有直接鏈接至該碳環之雜原子(如羥基或硫基環取代基)，或雜原子係經活化之碳的取代基如 -CH₂OH 或 -CH₂SH 之環取代基，或其他一級羥基或硫基烷基。

氟化醇類

可採用寬範圍之氟化醇基，包括經一個或多個氟原子取代之 C₁₋₂₅ 烷基。尤其較佳之氟醇基係 (F₃C)₂C(OH)-。

本發明之微影系統之較佳成像波長係包括次-300 奈米(sub-300nm)之波長如 248nm，以及次-200nm 之波長如 193nm。尤其較佳之本發明之光阻劑除了含有一種或多種實質上不相混和之材料外，可含有光活化組分(如一種或多種光酸產生劑化合物)及一種或多種選自下列之樹脂：

1) 含有能提供尤其適當於 248nm 成像之化學放大型正阻劑之酸-不穩定基的酚類樹脂。特佳之此類樹脂係包括：i) 含有乙烯基苯酚及丙烯酸烷基酯之聚合單元的聚合物，其中該聚合之丙烯酸烷基酯單元可於光酸之存在下進行去封阻反應(deblocking reaction)。可進行光酸誘導之去封阻反應的例示性丙烯酸烷基酯係包括如丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸甲基金剛烷酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷酯、及其他可進行光酸誘導之反應的丙烯酸非環狀烷基酯及丙烯酸脂環酯，如以引用形成併入本文之美國專利第 6,042,997 號及第 5,492,793 號中之聚合物；ii) 含有乙烯基酚、不含有羥基或羧基之環取代基之視需要經取代之乙烯基苯基(如苯乙烯)、以及丙烯酸烷基酯如於前述 i) 中所揭示之彼等去封阻基的聚合物，如以引用形成併入本文之美國專利第 6,042,997 號中之聚合物；以及 iii) 含有包含會與光酸反應之縮醛部份或縮酮部份之重複單元以及視需要之芳香重複單元如苯基或酚基的聚合物；此等聚合物已經於美國專利第 5,929,176 號及第 6,090,526 號中揭示，上述兩篇專利以引用形成併入本文；以及 i) 及/或 ii) 及/或 iii) 之摻合物；

2) 不含有酸-不穩定基之酚類樹脂如可與二偶氮萘醌光活化化合物一起用於 I-線及 G-線光阻劑之聚(乙烯基酚)及酚醛樹脂，且已經於諸如美國專利第 4983492 號、第 5130410 號、第 5216111 號及第 5529880 號中揭示之；

3) 能提供尤其適用於以次-200nm 之波長如 193nm 成像之化學放大型正阻劑的實質上或完全不含苯基或其他芳香基之樹脂。特佳之此類樹脂係包括：i) 含有非芳香環狀烯烴(內環雙鍵)如視需要經取代之降莖烯之聚合單元的聚合物，此等聚合物已經於美國專利第 5,843,624 號及第 6,048,664 號中揭示，上述專利以引用形式併入本文；ii) 含有丙烯酸烷基酯單元如丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸甲基金剛烷酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷酯、以及其他丙烯酸非環狀烷基及丙烯酸脂環酯的聚合物，此等聚合物已經於美國專利第 6,057,083 號、歐洲公開申請案第 EP01008913A1 號及 EP00930542A1 號以及美國未決申請案第 09/143,462 號中揭示，上述全部專利以引用方式併入本文；以及 iii) 含有聚合之酞單元尤其是聚合之馬來酸酞及/或伊康酸酞單元之聚合物，如於歐洲公開申請案第 EP01008913A1 及美國專利第 6,048,662 號中所揭示者，上述兩篇專利以引用形式併入本文；以及 i)及/或 ii)及/或 iii)之摻合物；

4) 含有具有雜原子尤其是氧及/或硫之重複單元(但不是酞，即該單元不含有酮環原子)之樹脂，且較佳係實質上或完全不含任何芳香單元。該雜脂環單元較佳係稠合至

該樹脂骨架，更佳係其中該樹脂包含稠合之碳脂環單元如藉由降莖烯基之聚合所提供者，及/或酐單元如藉由馬來酸酐或伊康酸酐之聚合所提供者。此等樹脂於 PCT/US01/14914 及美國專利申請案第 09/567,634 號中有所揭示；

5) 含有矽取代包括聚倍半矽氧烷等且可與下塗層同時使用之樹脂。此等樹脂係於諸如美國專利第 6803171 號中揭示；

6) 含有氟取代之樹脂(氟聚合物)，如可藉由四氟乙烯、氟化芳香基如氟-苯乙烯化合物、包含六氟醇部份之化合物等之聚合所提供者。此等樹脂之實例係於 PCT/U99/21912 中揭示。

用於本發明之光阻劑較佳係包括化學放大正作用型及化學放大負作用型光阻劑兩者。較佳之化學放大型正阻劑典型係包括一種或多種樹脂，該樹脂係包括光酸-不穩定基，如光酸-不穩定酯基或光酸-不穩定縮醛基。

本發明復提供用於形成光阻劑浮雕影像之方法及使用本發明之光阻劑生產電子裝置之方法。本發明亦提供包含塗覆有本文所述之光阻劑之基板的新穎製造物件。

下文揭示本發明之其他態樣。

如上文討論者，本發明之方法可提供具有於水性鹼性顯影之後顯現降低之缺陷的光阻劑浮雕影像。此等經降低之缺陷可包括於顯影後無光阻劑之區域內的有機殘質之降低。

更特別地，於一態樣中，本發明之方法可適當地包含：(a) 將光阻劑組成物塗覆於基板上；(b) 將該光阻劑層浸潤曝光於用於該光阻劑組成物之活化輻射；(c) 調整經曝光之光阻劑層之水接觸角；以及其後(d) 顯影該光阻劑層以提供光阻劑浮雕影像。較佳係藉由浸潤微影製程完成曝光。藉由使用不移除該光阻劑層之官能性厚度之流體組成物處理來適當地降低該光阻劑層之水接觸角(即，於此流體組成物處理之後，足夠厚之光阻劑層得以保留，從而使得於後續之水性鹼性顯影後形成良好品質之阻劑浮雕影像成為可能)。

於另一態樣，較佳之本發明之方法可適當地包含：(a) 將光阻劑組成物塗覆於基板上；(b) 將該光阻劑層曝光於用於該光阻劑組成物之活化輻射；(c) 移除部份該經曝光之光阻劑層；以及(d) 顯影該經處理之光阻劑層以提供光阻劑浮雕影像。較佳係藉由浸潤微影製程完成曝光。曝光之後、顯影之前之處理步驟係適當地包含使用不移除該光阻劑層之官能性厚度之流體組成物處理來適當地降低該光阻劑層之水接觸角(即，於此流體組成物處理之後，足夠厚之光阻劑層得以保留，從而使得於後續之水性鹼性顯影後形成良好品質之阻劑浮雕影像成為可能)。

如經討論者，於本發明之此等方法中，適當之曝光後、顯影前之處理步驟不會移除因此抑制後續之官能性浮雕影像的顯影之量之該光阻劑層(如，其中移除過量之該光阻劑層)。例如，較佳之適當的曝光後、顯影前之處理步驟

不會移除超過約 10、20、30、40、50、60、70 或 80 百分比之該經曝光之光阻劑層厚度。

如上文討論者，實質上不與該阻劑樹脂組分相混合的本發明之光阻劑之適當材料可藉由簡單測試輕易識別之。特別地，如本文所指代者，相對於以相同方式處理之相同但不存在該候選之實質上不相混合之材料的相同光阻劑系統之可比較之光阻劑而言，一旦經水性鹼性顯影，較佳之實質上不相混合之材料較佳將提供減少之缺陷的出現或量。可通過掃描電子顯微鏡進行缺陷(或不存在缺陷)之評估。於該浸潤流體中光阻劑材料之檢測可使用美國專利公開案第 2006/0246373 號實施例 2 所揭示者進行，且包括於曝光該光阻劑之前或之後對該浸潤流體進行質譜分析。於此分析中，於曝光過程中，該浸潤流體與被測試之光阻劑組成物層直接接觸 60 秒。較佳地，相對於不採用此(等)實質上不相混合之材料的相同光阻劑，加入一種或多種實質上不相混合之材料對位於該浸潤流體內之光阻劑材料(再次，藉由質譜測試酸或有機物)提供至少 10 百分比的降低，更佳地，相對於不含該(等)實質上不相混合之材料的相同光阻劑，該一種或多種材料對位於該浸潤流體內之光阻劑材料(再次，酸及/或有機物)提供至少 20、50、或 100、200、500 或 1000 百分比的降低。

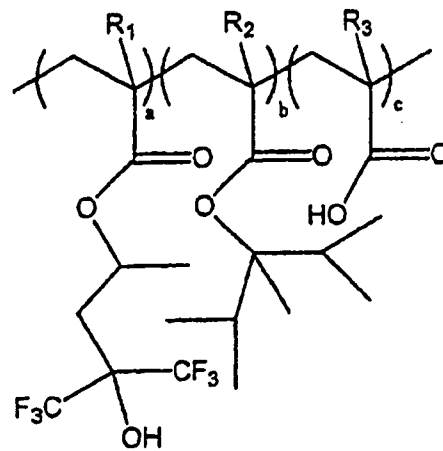
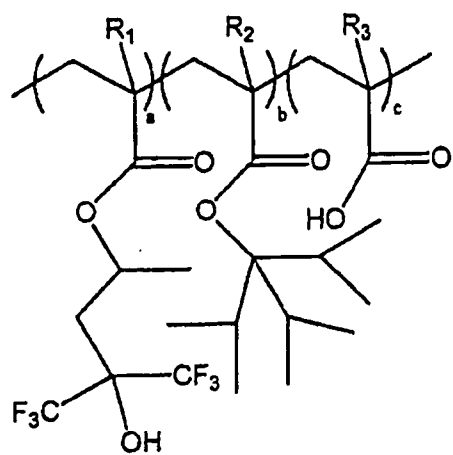
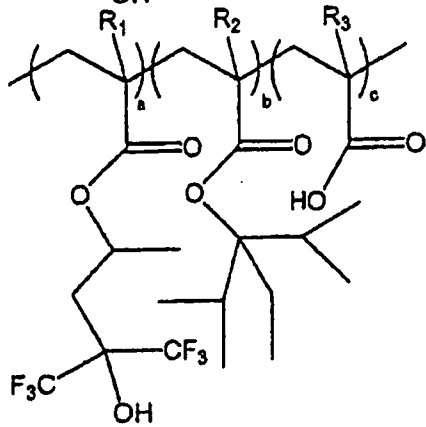
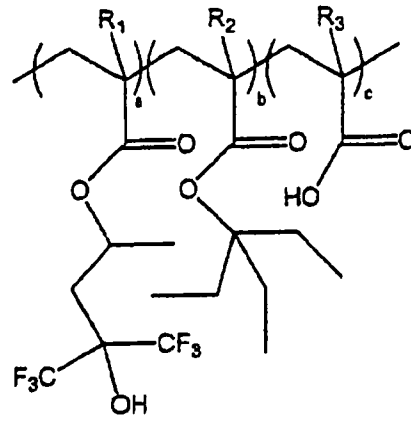
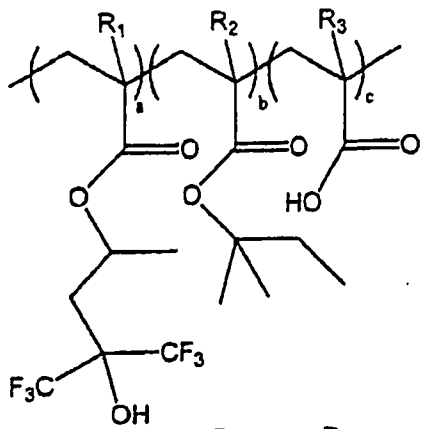
於藉由美國專利公開案第 2006/0246373 號實施例 2 所揭示之分析方法曝光 60 秒之過程中，本發明之較佳光阻劑將造成少於 1.6×10^{-10} (莫耳/平方公分(cm^2)/秒)之光

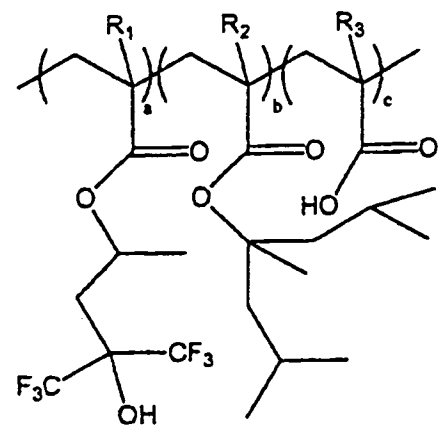
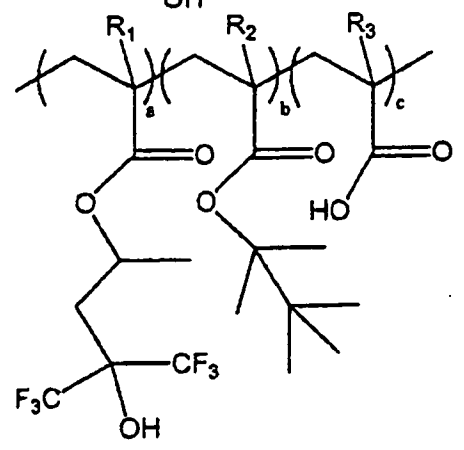
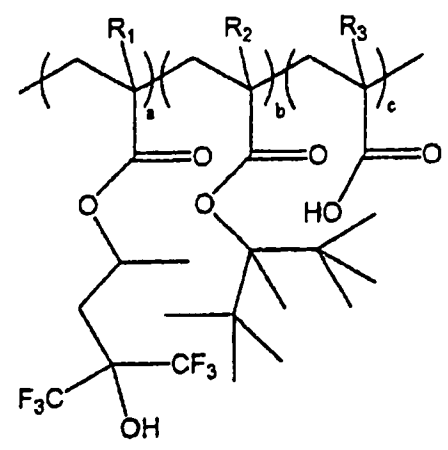
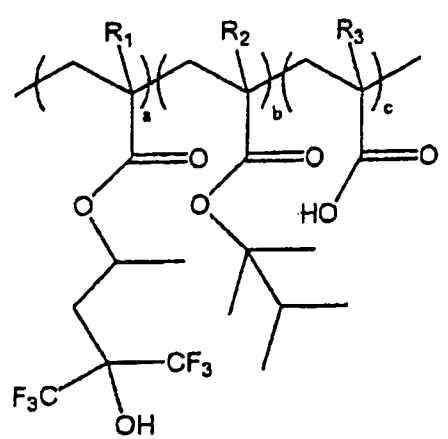
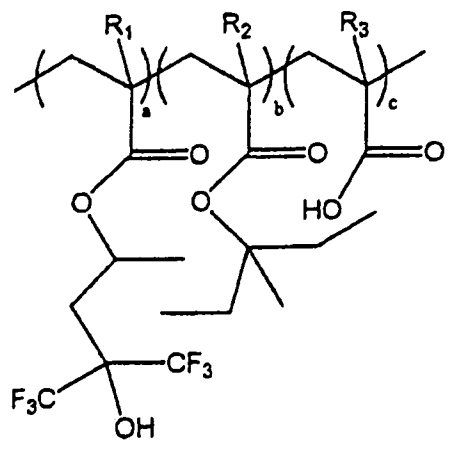
酸產生劑材料漏滲至去離子水或其他上覆浸潤流體中。

本發明之光阻劑較佳可具有較佳之水接觸角。如本文所指代者，水接觸角如靜態接觸角、後退接觸角、推進滑動接觸角(advancing sliding contact angle)、顯影劑靜態接觸角可依照 Burnett 等人於 *J. Vac. Sci. Techn. B*, 23(6)第 2721 至 2727 頁(2005 年 11 月/12 月號)中所揭示之生產者予以確定。較佳之光阻劑(藉由軟烘烤移除溶劑之旋塗層所定義者)將具有至少 65° ，更佳至少 70° 之後退角。此外，較佳之實質上不相混合之材料(藉由軟烘烤移除溶劑之旋塗層所定義者)將具有至少 65° ，更佳至少 70° 之後退角。

特佳之材料(其可為實質上不與該一種或多種聚合物相混合)係包括更高序聚合物如共聚物、三元聚合物、四元聚合物及五元聚合物。特佳者系包含氟取代之此等聚合物。較佳之氟取代係包括全氟基如 F_3C- 、 F_3CCF_2- 及氟化醇類如 $(F_3C)_2C(OH)-$ 。較佳之樹脂一種或多種材料可具有寬範圍之分子量，包括自 1,000 至 100,000 之 Mw，更典型約 1,000 至約 20,000 或 30,000 之 Mw。

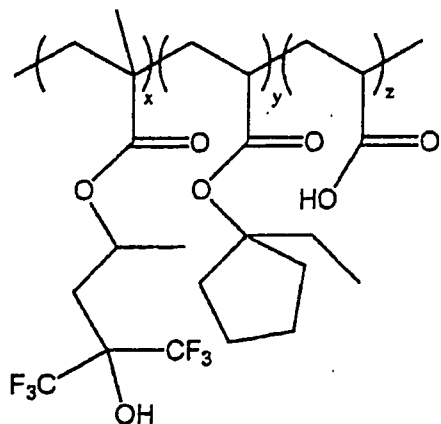
用於本發明之光阻劑中具體較佳的實質上不相混合之樹脂係包括下列者。又，下列詳述之分支鏈酯基部份(即， $-C(CH_2CH_3)(CH_3)_2$ 、 $-C(CH_2CH_3)_3$ 、 $-C(CH(CH_3)_2)_3$ 、 $-C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$ 等)係特佳之分支鏈基。





其中，上揭各結構之 R_1 至 R_3 係氫或甲基。

用於本發明之光阻劑中另外具體較佳的實質上不相混合之樹脂係包括下列者(以下列基:(乙基)環戊基為另一個特佳之分支鏈基):



如上文討論者，適當之實質上不相混合之材料係包括含 Si 材料。尤其較佳之實質上不相混合之材料係包括奈米結構之組成物，其可自如 Hybrid Plastics(Fountain Valley, California)、Sigma/Aldrich 及其他集團以商業手段獲得。此等材料可包括具有藉由有機基包覆之 Si-O 芯的分子氧化矽；矽醇；以及包括倍半矽氧烷籠狀結構之化合物的聚合物及樹脂，且可為矽酮、苯乙烯類、丙烯酸類、脂環類如降莖烯等。

可用做實質上不相混合之材料的顆粒(包括有機顆粒)係包括具有羧基取代之含 Si 及氟化材料。此等顆粒可藉由商業手段獲得或可輕易合成之，諸如藉由一種或多種單體與交聯劑及引發劑化合物(若需要)一同反應合成之。經反應之單體可具有所欲之取代如氟、Si 基、光酸-不穩定基如光酸-不穩定酯或光酸-不穩定酯縮醛、其他鹼溶基如醇

類等。參見實施例 1，其遵循使用多種區別單體生產此類顆粒的例示性合成法，其中該多種單體之一者係對所得之聚合物顆粒提供光酸-不穩定基。

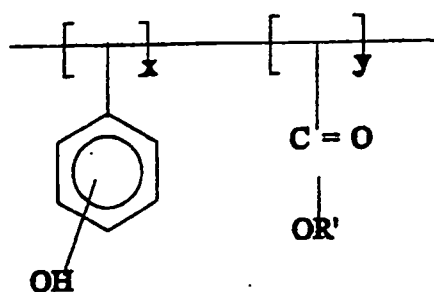
該實質上不相混合之材料可以相對小量存在於光阻劑組成物中而仍然提供有效結果。例如，該一種或多種實質上不相混合材料可適當地以約 0.1 至 20 重量百分比(基於流體光阻劑組成物之總重計)存在。適當量亦於下述實施例中提供。

如上文討論者，依照本發明使用之較佳光阻劑係包括正作用或負作用之化學放大型光阻劑，即進行光酸促進之交聯反應而使得阻劑塗層之經曝光區域較之於未曝光區域更低地溶解於顯影劑中的負作用阻劑組成物；以及使一種或多種組成物組分之酸-不穩定基進行光酸促進之去保護反應而使得阻劑塗層之經曝光區域較之於未曝光區域更高地溶解於水性顯影劑中的正作用阻劑組成物。含有共價鏈接至該酯之羧基氧的三級非環烷基碳(如第三丁基)或三級脂環碳(如甲基金剛烷基)之酯基為通常本發明之光阻劑中所採用之樹脂之較佳光酸-不穩定基。縮醛光酸-不穩定基亦將係較佳者。

本發明之較佳光阻劑典型係包含樹脂組分及光活化組分。該樹脂較佳係具有賦予該阻劑組成物鹼性水性顯影能力之官能基。舉例而言，較佳係包含極性官能基如羥基或羧酸酯基之樹脂黏合劑。用於阻劑組成物中之樹脂組分的量較佳係足以使該阻劑得以使用水性鹼性溶液顯影者。

對於在超過 200nm 如 248nm 之波長成像，典型較佳係酚類樹脂。較佳之酚類樹脂係聚(乙烯基酚)，其可藉由相應單體於催化劑之存在下的嵌段聚合、乳液聚合或溶液聚合形成之。舉例而言，有用於生產聚乙烯基酚類樹脂的乙烯基酚類可藉由可商業獲得之香豆素或經取代之香豆素之水解，隨後藉由所得之羥基肉桂酸之去羧基化製備。有用之乙烯基酚類亦可藉由相應之羥基烷基酚類之脫氫化製備，或藉由經取代或未經取代之羥基苯甲醛與丙二酸反應所獲得之羥基肉桂酸之去羧基化製備。自此等乙烯基酚類製備之聚乙烯基酚類樹脂較佳係具有約 2,000 至約 60,000 道爾頓(dalton)之分子量範圍。

對於在超過 200nm 如 248nm 之波長成像，亦較佳係包含光活化組分與樹脂組分之混合物的化學放大型光阻劑，該樹脂組分係包含具有酚類單元及非酚類單元兩種之共聚物。舉例而言，此等共聚物之一個較佳之基係實質上、基本上或完全上僅於該共聚物之非酚類單元上具有酸-不穩定基，尤其是丙烯酸烷基酯類光酸-不穩定基，即酚類-丙烯酸烷基酯共聚物。一種尤佳之共聚物黏合劑係具有下式之重複單元 x 及 y：



其中，於整個共聚物內，該羥基可係存在於鄰位、間位或對位，以及 R' 係具有 1 至約 18 個碳原子，更典型 1 至約 6 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烷基。第三丁基通常係較佳之 R' 基。R' 基可視需要經諸如一個或多個鹵素(特別是 F、Cl 或 Br)、C₁₋₈ 烷氧基、C₂₋₈ 烯基等取代。該單元 x 及 y 可於該共聚物中規則交替，或可係於整個聚合物中隨機插置。此等共聚物可輕易形成之。舉例而言，對於上式之樹脂，如該技藝中已知者，可於自由基條件下將乙烯基酚類與經取代或未經取代之丙烯酸烷基酯如丙烯酸第三丁酯等縮合。該經取代之酯部份，即 R'-O-C(=O)-，該丙烯酸酯之部份係用來作為該樹脂之酸-不穩定基並將於曝光含有該樹脂之光阻劑塗層後進行光酸誘導之裂解。該共聚物較佳將具有約 8,000 至 50,000，更佳約 15,000 至約 30,000 之 M_w，且其分子量分佈約為 3 或更低，更佳之分子量分佈約為 2 或更低。非酚類樹脂，如丙烯酸烷基酯如丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯與乙烯基脂環如乙烯基降莖基或乙烯基環己醇化合物之共聚物，亦可作為樹脂黏合劑而用於本發明之組成物中。此等共聚物亦可藉由此自由基聚合或其他已知過程製備之，並將適當地具有約 8,000 至約 50,000 之 M_w，其分子量分佈約為 3 或更低。

用於本發明之正作用化學放大型光阻劑之具有酸-不穩定去封阻基之其他較佳樹脂已經於希普列公司(Shipley Company)之歐洲專利申請案第 0829766A2 號(具有縮醛之

樹脂及縮酮樹脂)及希普列公司之歐洲專利申請案第 EP0783136A2 號(包括下列單元之三元聚合物及其他共聚物：1) 苯乙烯；2) 羥基苯乙烯；以及 3) 酸-不穩定基，尤其是丙烯酸烷基酯類酸-不穩定基如丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯)中有所揭示。通常，具有多種酸-不穩定基之樹脂將係適當者，如酸敏酯類、碳酸酯類、醚類、亞胺類等。儘管亦可採用具有與該聚合物骨架一體化之酸-不穩定基的樹脂，該光酸-不穩定基更典型將係自聚合物骨架側懸者。

如上文討論者，對於在次-200nm 如 193nm 之波長成像，較佳係採用含有一種或多種實質上、基本上或完全不含苯基或其他芳香基之聚合物的光阻劑。舉例而言，對於在次-200nm 成像，較佳之光阻劑聚合物係含有少於約 5 莫耳百分比之芳香基，更佳少於約 1 或 2 莫耳百分比之芳香基，更佳少於約 0.1、0.02、0.04 及 0.08 莫耳百分比之芳香基，再佳少於約 0.01 莫耳百分比之芳香基。特佳之聚合物係完全不含芳香基。芳香基可為高度吸收次-200nm 之輻射者，因此對於用於以此短波長輻射成像之光阻劑中的聚合物，其係非所欲者。

實質上或完全不含芳香基且可與本發明之 PAG 一起配製以提供用於在次-200nm 成像之光阻劑的適當聚合物業已於歐洲申請案第 EP930542A1 號及美國專利第 6,692,888 號及第 6,680,159 號中揭露，上揭專利全部來自希普列公司。

實質上或完全不含芳香基之適當聚合物適當地含有丙烯酸酯單元如作為可藉由丙烯酸甲基金剛烷基酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷基酯、丙烯酸乙基苕基酯、甲基丙烯酸乙基苕基酯等之聚合所提供之光酸-不穩定丙烯酸酯單元；稠合非芳香脂環基如可藉由降莖烯化合物或其他具有內環碳-碳雙鍵之脂環化合物之聚合所提供者；酞如可藉由馬來酸酞及/或伊康酸酞之聚合所提供者；及類似者。

用於本發明之負作用組成物較佳係包含一種或多種曝露於酸即固化、交聯或硬化之材料(如交聯劑組分如胺系材料如三聚氰胺樹脂)，以及本發明之光活化組分。特佳之負作用組成物係包含樹脂黏合劑如酚類樹脂，交聯劑組分以及本發明之光活化組分。此等組成物及其用途業已於歐洲專利申請案第 0164248 號及第 0232972 號以及美國專利第 5,128,232 號(Thackeray 等人)中揭露。用作該樹脂黏合劑組分之酚類樹脂較佳包括酚醛樹脂及聚(乙烯基酚)，如彼等上文討論者。較佳之交聯劑係包括胺系材料，包括三聚氰胺、乙炔脲類、苯胍吡(benzoguanamine)系材料及脲系材料。三聚氰胺-甲醛樹脂通常係最佳者。此等交聯劑係可商業獲得者，如美國 Cyamamid 售賣之商品名為 Cymel 300、Cymel 301 及 Cymel 302 之三聚氰胺樹脂。乙炔脲樹脂係美國 Cyamamid 售賣之商品名為 Cymel 1170、1171、1172 者，脲系樹脂係以商品名 Beetle 60、65 及 80 售賣者，以及苯胍吡樹脂係以商品名 Cymel 1123 及 1125 售賣者。

對於在次-200nm 如 193nm 之波長成像，較佳之負作用光阻劑係由希普列公司於 WO 03077029 中揭露。

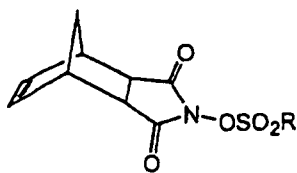
本發明之光阻劑亦可含有其他材料。舉例而言，其他視需要之添加劑包括光化染料及對比染料、抗紋劑、增塑劑、增速劑、敏化劑(如用於本發明之 PAG 於更長波長如 I-線(即 365nm)或 G-線波長的用途)等。除了可以相對大濃度如 5 至 30 重量百分比(基於阻劑之乾燥組分之總重計)存在之填料及染料外，此等視需要之添加劑典型將以小濃度存在於光阻劑組成物中。

用於本發明之阻劑之視需要之添加劑較佳係添加鹼如己內醯胺，其可提升經顯影之阻劑浮雕影像之解析度。該添加鹼係適當地以相對小量如約 1 至 10 重量百分比(相對於 PAG)，更典型 1 至 5 重量百分比使用。其他適當之鹼性添加劑包括磺酸銨鹽如哌啶對甲基苯磺酸鹽(piperidinium)及對甲基苯磺酸二環己基銨鹽；烷基胺類如三丙胺及十二烷基胺；芳基胺類如二苯胺、三苯胺、胺基酚、2-(4-胺基苯基)-2-(4-羥基苯基)丙烷等。

用於本發明之阻劑之該樹脂組分典型係以足以使得該阻劑之經曝光塗層可使用諸如鹼性水溶液顯影的量使用。更特別地，樹脂黏合劑將適當地包含該阻劑總固體之 50 至約 90 重量百分比。該光活化組分應以足以於該阻劑之塗層中產生潛像之量存在。更具體而言，該光活化組分將適當地以阻劑之總固體之約 1 至 40 重量百分比的量存在。典型地，對於化學放大型阻劑來說，較少量之該光活

化組分將為適當者。

用於本發明之光阻劑亦包含光酸產生劑(即“PAG”)，該 PAG 係適當地以足以於曝光於活化輻射時於該阻劑之塗層中產生潛像之量存在。對於在 193nm 及 248nm 成像而言，較佳之 PAG 係包括亞胺基磺酸酯(imidosulfonate)，例如下式之化合物：



其中 R 係樟腦基、金剛烷基、烷基(如 C₁₋₁₂ 烷基)及氟烷基如氟(C₁₋₁₂ 烷基)，如 RCF₂-，其中 R 係視需要經取代之金剛烷基。

亦較佳者係與陰離子(如上揭之磺酸根陰離子)錯合之三苯基銻 PAG，尤指全氟烷基磺酸鹽如全氟丁烷磺酸鹽。

其他已知之 PAG 也可用於本發明之阻劑中。尤其對於在 193 nm 成像，為了提供經提升之透明度，通常較佳者係不含有芳香族基之 PAG，如上文述及之亞胺基磺酸酯。

用於本發明之光阻中的其他適宜之光酸產生劑係包括：例如鎘鹽，如三氟甲烷磺酸三苯基銻鹽、三氟甲烷磺酸(對-第三丁氧基苯基)二苯基銻鹽、三氟甲烷磺酸參(對-第三丁氧基苯基)銻鹽、對-甲苯磺酸三苯基銻鹽；硝基苄基衍生物，如對-甲苯磺酸 2-硝基苄基酯、對-甲苯磺酸 2,6-二硝基苄基酯、以及對-甲苯磺酸 2,4-二硝基苄基酯；磺酸酯，如 1,2,3-參(甲烷磺醯基氧基)苯、1,2,3-參

(三氟甲烷磺醯基氧基)苯、及 1, 2, 3-參(對-甲苯磺醯基氧基)苯；重氮甲烷衍生物，如雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷；乙二肼(glyoxime)衍生物，如雙-0-(對-甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二肼、及雙-0-(正丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二肼；N-羥基亞胺化合物之磺酸酯衍生物，如 N-羥基琥珀醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺三氟甲烷磺酸酯；以及含鹵素之三吡化合物，如 2-(4-甲氧基苯基)-4, 6-雙(三氟甲基)-1, 3, 5-三吡、及 2-(4-甲氧基苯基)-4, 6-雙(三氟甲基)-1, 3, 5-三吡。可使用一種或多種此等 PAGs。

依照本發明使用之光阻劑之較佳之視需要的添加劑為添加鹼(added base)，尤其是氫氧化四丁基銨(TBAH)或乳酸四丁基銨，其可提升經顯影之阻劑浮雕影像的解析度。對於在 193nm 成像之阻劑而言，添加鹼較佳為氫氧化四丁基銨之乳酸鹽，以及各種其他胺類如三異丙醇、二氮雜雙環十一烯或二氮雜雙環壬烯。該添加鹼係適宜地以相對小量使用，如相對於總固體為約 0.03 至 5 重量百分比。

依照本發明使用之光阻劑亦可視需要含有其他視需要之材料。舉例而言，其他視需要之添加劑係包括抗紋劑、增塑劑、增速劑等。除了可以相對大濃度如約 5 至 30 重量百分比(基於阻劑之乾燥組分之總重計)存在之填料及染料外，此等視需要之添加劑典型將係以小濃度存在於光阻劑組成物中。

依照本發明使用之光阻劑通常係藉由下述已知過程

製備之。舉例而言，本發明之阻劑可藉由將該光阻劑之組分溶解於適當溶劑中而製備成塗覆組成物，該溶劑係諸如二醇醚如 2-甲氧基乙醚(diglyme)、乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚；丙二醇單甲醚乙酸酯；乳酸酯如乳酸乙酯或乳酸甲酯，其中乳酸乙酯係較佳者；丙酸酯，尤其是丙酸甲酯、丙酸乙酯及乙氧基丙酸乙酯；賽絡蘇酯如甲基賽絡蘇乙酸酯；芳香烴如甲苯或二甲苯；或酮如甲乙酮、環己酮及 2-庚酮。該光阻劑之固體含量典型係於該光阻劑組成物之總重之 5 至 35 重量百分比之間變化。此等溶劑之摻合物亦適當。

液體光阻劑組成物可藉由諸如旋塗、浸漬、輥塗或其他傳統塗覆技術塗覆於基板上。當旋塗時，可基於所應用之具體旋塗設備、該溶液之黏度、該旋塗器之速度及允許用於旋塗之時間量來調節該塗覆溶液之固體含量以提供所欲之膜厚度。

依照本發明使用之光阻劑係適當地塗覆於傳統用於涉及光阻劑之塗覆之製程之基板。舉例而言，該組成物可塗覆於用於生產微處理器及其他積體電路元件之矽晶圓或塗覆有二氧化矽之矽晶圓上。亦適當地採用鋁-氧化鋁、砷化鎵、陶瓷、石英、銅、玻璃基板等。光阻劑亦可適當地塗覆於抗反射層，尤其是有機抗反射層上。

將該光阻劑塗覆於表面後，其可藉由加熱以移除該溶劑予以乾燥，較佳直到該光阻劑塗層無粘性。

隨後將該光阻劑層(具有上塗阻擋組成物層之光阻劑

層，若存在上塗阻擋組成物層)曝光於浸潤微影系統中，即其中界於曝光工具(尤其是投影透鏡)與塗覆有該光阻劑之基板間的空間被浸潤流體佔據，該流體係諸如水或水與一種或多種添加劑如硫酸銻之混合物，硫酸銻能提供具有提升之折射率的流體。該浸潤流體(如水)較佳業已經處理以避免氣泡，如可將水脫氣以避免奈米氣泡。

本文中“浸潤曝光”或其他類似術語之指稱係表示進行曝光時，此流體層(如水或水與添加劑)係插置於曝光工具與經塗覆之光阻劑組成物層之間。

隨後將該光阻劑組成物層適當地圖形曝光於活化輻射，依賴於該曝光工具及該光阻劑組成物之組分，曝光能量典型範圍為約 1 至 100 毫焦耳/平方公分(mJ/cm^2)。本文中所稱將該光阻劑層曝光於用於該光阻劑組成物之活化輻射係表示該輻射能夠諸如藉由導致該光活化組分之反應(如自該光酸產生劑化合物生產光酸)而於該光阻劑中形成潛像。

如上文討論者，光阻劑組成物係較佳藉由短曝光波長，尤其是次-400nm、次-300nm 及次-200nm 曝光波長光活化，其中以 I-線(365nm)、248nm 及 193nm 與 EUV 及 157nm 為尤佳之曝光波長。

曝光後，該組成物之膜層較佳係於約 70°C 至約 160°C 範圍之溫度烘烤。

隨後將該光阻劑層進行部份移除步驟，其中，移除頂部部份(如，高達約 10、20、30、40、50、60、70、80、

90 或 100 埃之該阻劑層)及/或調整該阻劑表面之水接觸角(典型地,降低該水接觸角)。此處理步驟適當地係於曝光後烘烤步驟之後進行,但亦可於曝光之後、曝光後熱處理之前立即進行。

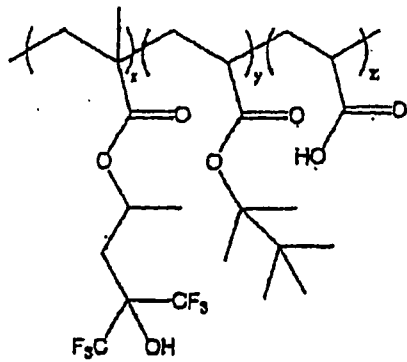
其後,較佳藉由以水性系顯影劑處理來顯影該膜,該水性系顯影劑係諸如四級銨氫氧化物溶液如氫氧化四烷基銨溶液;各種胺溶液,較佳 0.26 N 氫氧化四甲基銨如乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺或甲基二乙基胺;醇胺類如二乙醇胺或三乙醇胺;環狀胺類如吡咯、吡啶等。通常,依照該技藝所熟知之過程進行顯影。

將塗覆於該基板之該光阻劑顯影後,可選擇地處理經顯影之基板之無阻劑之區域,舉例而言,可依照該技藝已知之過程藉由化學蝕刻或鍍覆無阻劑之基板區域。對於微電子基板之加工,如二氧化矽晶圓之加工,適當之蝕刻劑係包括氣體蝕刻劑,如以電漿流施加之鹵素電漿蝕刻劑如氯系或氟系蝕刻劑如 Cl_2 或 CF_4/CHF_3 蝕刻劑。此處理之後,可使用已知剝離過程將阻劑自該經處理之基板上移除。

本文所提及之全部文檔係藉由引用併入本文。下列非限制性實施例係本發明之例示性說明。本文所述及之全部文檔係藉由全文引用來併入本文。

實施例 1: 羧基樹脂之製備

如詳述者製備具有下列結構之羧基三元聚合物樹脂:



$x/y/z = 70/28/2$ (基於重量計)

A. 單體與引發劑之混合物：稱重 7.00 公克(g)之 $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ (第一單體)、2.80g 之 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{C}(=\text{O})\text{OC}(\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (第二單體)及 2.0g 之乙酸酐(第三單體)、0.42g 之 Trignox-23(引發劑)及 17.0g 之 PGMEA(溶劑)，加入饋料瓶中。

B. 反應器：30g 之 PGMEA 於反應器中，並保持於 85°C 。

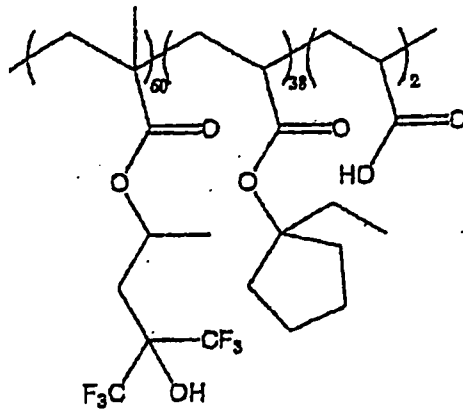
C. 將 A 饋入 B 中：於 120 分鐘內以恒定饋料速度將 A 饋入 B 中。

D. 維持溫度：將 A 饋入 B 中後，將該反應器之溫度於 85°C 再保持另外兩小時，隨後允許該反應器溫度自然冷卻至室溫。

來自該反應器之羧基樹脂可不經進一步純化而用於光阻劑組成物中。

實施例 2：另外之羧基樹脂之製備

藉由與實施例 1 之彼等詳述之製程製備具有下列結構之羧基樹脂：

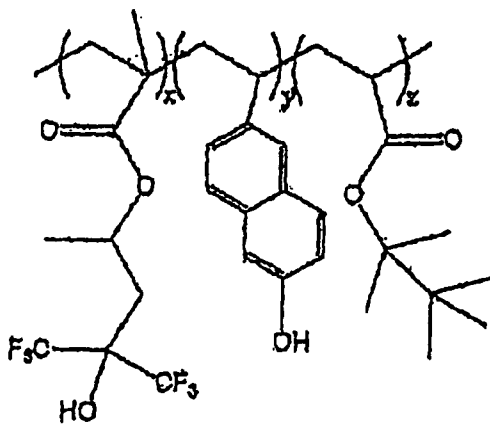


重量比

實施例 3：經雜取代之碳環芳基樹脂之製備

如下文詳述者製備具有下列結構之羥基萘基三元聚

合物樹脂：


 $x/y/z = 65/10/25$

1. 反應器：將 20g 之丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA) 加入具有磁力攪拌棒之 100 毫升 (mL) 燒瓶中，於攪拌下將具有迴流冷凝器之該燒瓶放入 85°C 浴中。以乾燥之氮氣沖洗該反應器。

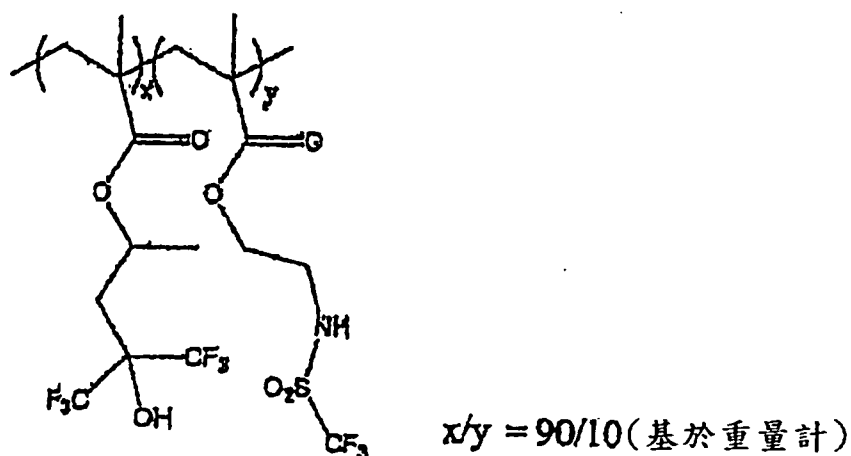
2. 單體/引發劑溶液：稱重 6.5g 之 4,4,4-三氟-3-羥基-1-甲基-3-(三氟甲基)丁基-2-甲基丙烯酸酯、及 1.0g 之羥基乙烯基萘、及 2.5g 之 2,3,3-三甲基-丙烯酸酯，加入適當之瓶中。隨後向該瓶中加入 10.0g 之 PGMEA。搖動該瓶以溶解全部之單體，隨後將該瓶放入冰浴中以將

該單體溶液冷卻至 0°C。隨後將 0.3g 之過氧新癸酸第三丁酯(來自 Noury Chemicals 之 Triganox 23, 引發劑)加入該單體瓶中, 搖動該瓶以溶解該引發劑。將該單體/引發劑溶液放入冰浴中。

3. 聚合: 將該單體/引發劑瓶保持於冰浴中, 同時使用適當之饋料泵於 90 分鐘內將該單體/引發劑溶液饋入該反應器中。完成該單體/引發劑溶液之饋料後, 於攪拌下將該反應器於 85°C 保持另外 3 小時。隨後允許該反應器自然冷卻至室溫。於該反應器中獲得之該聚合物之濃度通常為 23% 至 25%, M_w : 10,000 至 12,000。

實施例 4: 磺醯胺樹脂之製備

如下文詳述者製備具有下列結構之磺醯胺共聚物樹脂:



A. 單體與引發劑之混合物: 稱重 7.00 公克(g)之 $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ (第一單體)、2.80g 之 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{C}(=\text{O})\text{OC}(\text{CH}_2)_2\text{NHSO}_2\text{CF}_3$ (第二單體)、0.42g 之 Triganox-23 (引發劑) 及 17.0g 之 PGMEA (溶劑), 加入饋料瓶中。

B. 反應器：30g 之 PGMEA 於反應器中，並保持於 85°C。

C. 將 A 饋入 B 中：於 120 分鐘內以恒定饋料速度將 A 饋入 B 中。

D. 維持溫度：將 A 饋入 B 中後，將該反應器之溫度於 85°C 再保持另外兩小時，隨後允許該反應器溫度自然冷卻至室溫。

來自該反應器之磺醯胺樹脂可不經進一步純化而用於光阻劑組成物中。

實施例 5：光阻劑之製備及處理

藉由混合具體量之下列材料製備光阻劑組成物：

1. 樹脂組分：基於該光阻劑組成物之總重計之 6.79 重量%之 2-甲基-2-金剛烷基-甲基丙烯酸酯/ β -羥基- γ -丁內酯-甲基丙烯酸酯/氰基降莖基-甲基丙烯酸酯之三元聚合物；

2. 光酸產生劑化合物：基於該光阻劑組成物之總重計之 0.284 重量%之全氟丁烷磺酸第三丁基苯基伸丁基銻鹽；

3. 鹼添加劑：基於該光阻劑組成物之總重計之 0.017 重量%之 N-烷基己內醯胺；

4. 表面活性劑：基於該光阻劑組成物之總重計之 0.0071 重量%之 R08(自 Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 獲得之含氟表面活性劑)；

5. 實質上不相混合之添加劑：基於該光阻劑組成物之總重計之 0.213 重量%之量的藉由上述實施例 1 中所揭示

者製備之實施例 1 之聚合物。

6. 溶劑組分：丙二醇單甲醚乙酸酯，用以提供約 90 百分比之流體組成物。

將此光阻劑組成物旋塗於矽晶圓上，於真空熱板上乾燥以移除軟板，隨後於浸潤微影製程中曝光，其中水性浸潤流體係直接接觸該經乾燥之光阻劑層。於該浸潤系統中，將該光阻劑層係曝光於圖形化之 193nm 輻射中，劑量約為 $24.1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

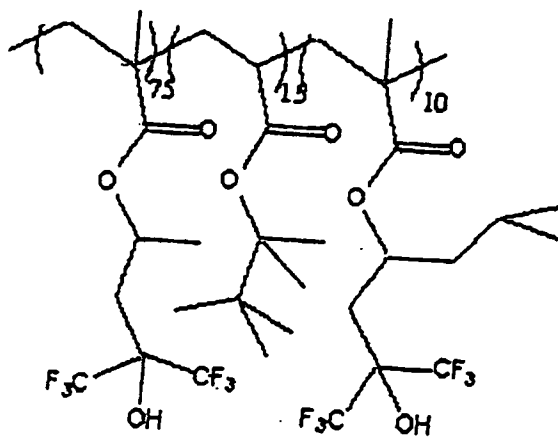
隨後，對該光阻劑層進行曝光後烘烤（如於約 120°C 烘烤）。

隨後，藉由使用含有 20 重量百分比之丙二醇甲醚乙酸酯及 80 重量百分比之異戊基醚的流體組成物以單攪煉模式處理 30 秒來部份地剝離該經曝光後烘烤之光阻劑層。此部份剝離調整了（典型為降低了）該阻劑層之水接觸角。

部份剝離之後，使用 0.26 N 鹼性顯影劑水溶液對該光阻劑層顯影。

實施例 6：比較例

製備具有上述實施例 5 中詳述之配方的光阻劑，但該實質上不相混合之添加劑係具有如下結構：



如上述實施例 5 中詳述者，將該光阻劑旋塗於兩套分離之晶圓上。

如上述實施例 5 中詳述者，對該兩套晶圓曝光並進行曝光後烘烤。

藉由使用含有 20 重量百分比之丙二醇甲醚乙酸酯及 80 重量百分比之異戊基醚的流體組成物以動態模式處理 5 秒來部份地剝離第一套晶圓上之光阻劑層。此部份剝離降低該阻劑層之水接觸角。部份剝離之後，藉由以 0.26N 鹼性顯影劑水溶液處理而顯影該第一套晶圓上之光阻劑層，以提供阻劑浮雕影像。

未使用剝離劑組成物處理第二套晶圓之光阻劑層，於曝光後烘烤之後，直接使用 0.26 N 鹼性顯影劑水溶液之處理進行顯影，以提供阻劑浮雕影像。

顯影後，相對於在第二套晶圓之無光阻劑之基板區域內觀察到的有機殘質的量，該第一套晶圓在無光阻劑之基板區域內顯現顯著減少之有機殘質。

【圖式簡單說明】 無

【主要元件符號說明】 無

七、申請專利範圍：

1. 一種用於處理光阻劑組成物之方法，係包含：

- (a) 將光阻劑組成物塗覆於基板上；
- (b) 將該光阻劑層浸潤曝光於用於該光阻劑組成物之活化輻射；
- (c) 使用流體組成物處理該經曝光之光阻劑層，該流體組成物係包含(i) 一種或多種用於該光阻劑組成物之非溶劑以及(ii) 一種或多種用於該光阻劑組成物之溶劑；以及
- (d) 顯影該經處理之光阻劑層以提供光阻劑浮雕影像；

其中，該流體組成物不會移除超過約 80 百分比之該經曝光之光阻劑層厚度。

- 2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，係使用水性鹼性顯影劑組成物顯影該光阻劑層。
- 3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之方法，其中，該光阻劑組成物係包括：
 - (i) 一種或多種樹脂，
 - (ii) 光活化組分，以及
 - (iii) 一種或多種實質上不與該一種或多種樹脂相混合之材料。
- 4. 如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中，該一種或多種材料係樹脂。
- 5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之方法，其中，該

光阻劑組成物係包括：

(i) 一種或多種樹脂，

(ii) 光活化組分，以及

(iii) 一種或多種包含下列之材料：1) Si 取代；

2) 氟取代；3) 高度分支之聚合物；及/或 4)

聚合物顆粒。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之方法，其中，該一種或多種材料係樹脂。