



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102184851 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 15

(21) 申请号 201010625170. 0

审查员 张弘

(22) 申请日 2010. 12. 15

(30) 优先权数据

61/286, 774 2009. 12. 15 US

(73) 专利权人 罗门哈斯电子材料有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 G·珀勒斯

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 樊云飞

(51) Int. Cl.

H01L 21/265(2006. 01)

H01L 21/027(2006. 01)

G03F 7/039(2006. 01)

G03F 7/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5968713 A, 1999. 10. 19,

US 5968713 A, 1999. 10. 19,

US 2006019174 A1, 2006. 01. 26,

权利要求书3页 说明书7页

(54) 发明名称

光致抗蚀剂及其使用方法

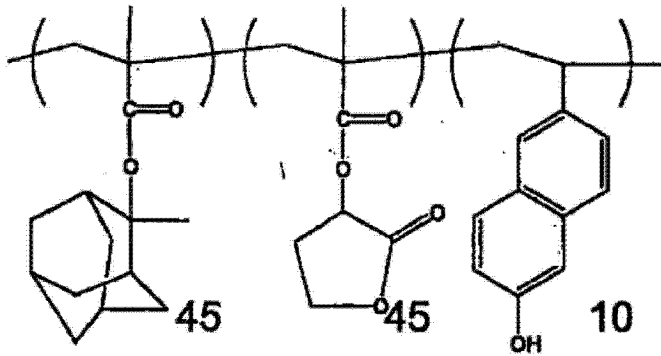
(57) 摘要

提供了包含低 T<sub>g</sub> 组分的新型光致抗蚀剂且其特别适用于离子注入光刻应用。对于下层的无机表面例如 SiON、氧化硅、氮化硅和其它无机表面, 本发明优选的光致抗蚀剂能显示出良好的粘结能力。

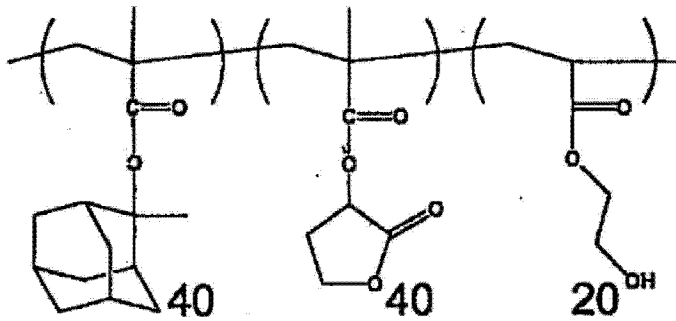
1. 一种提供离子注入的半导体基材的方法,包含:

提供半导体基材,所述半导体基材具有在其上涂覆的化学增强的正性作用的光致抗蚀剂组合物的浮雕图象,

其中所述光致抗蚀剂包含 1) 包含光酸不稳定基团的树脂,2) 光敏组分和 3) 具有比树脂 1) 至少低 5°C 的 Tg 的树脂,其中所述包含光酸不稳定基团的树脂为



所述比树脂 1) 至少低 5°C 的 Tg 的树脂为



; 和

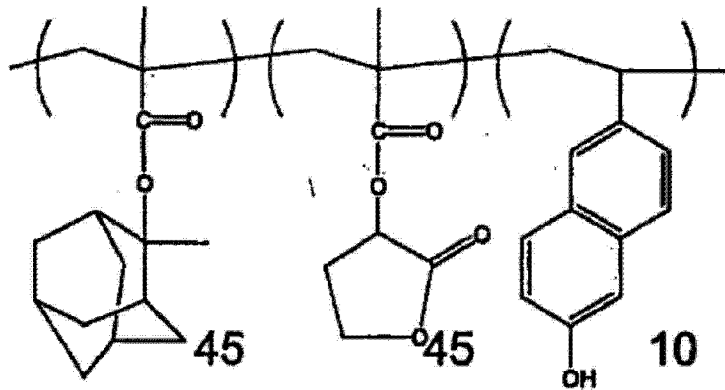
向所述基材施加离子。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述树脂 3) 具有 8000 或更低的重均分子量。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述树脂 3) 具有 5000 或更低的重均分子量。

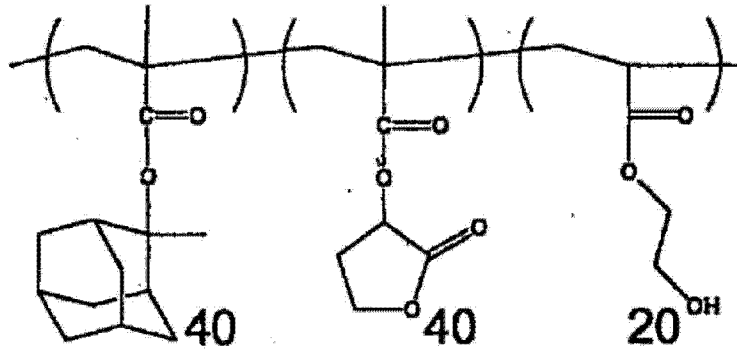
4. 一种涂覆的基材,其包含:

半导体晶片,所述半导体晶片具有在其上涂覆的化学增强的正性作用的光致抗蚀剂组合物的浮雕图象,所述光致抗蚀剂组合物包含 1) 包含光酸不稳定基团的树脂,2) 光敏组分和 3) 具有比树脂 1) 至少低 5°C 的 Tg 的树脂,其中所述包含光酸不稳定基团的树脂为



所述比树脂 1) 至少低 5°C 的 Tg

的树脂为

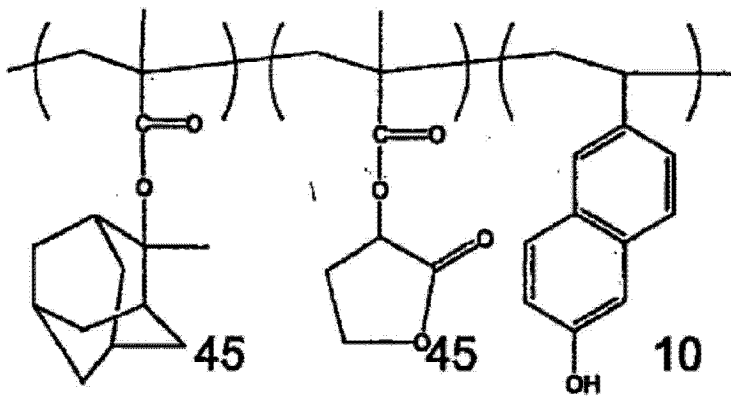


; 和

所述晶片具有施加的掺杂离子。

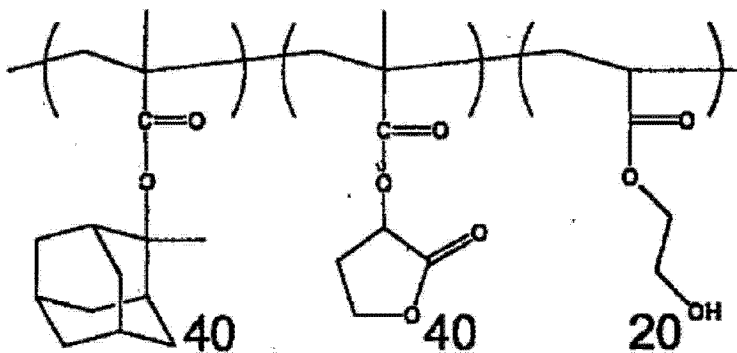
5. 一种形成光致抗蚀剂浮雕图象的方法, 包含:

(a) 向基材上施加光致抗蚀剂, 所述光致抗蚀剂包含 1) 包含光酸不稳定基团的树脂, 2) 光敏组分和 3) 具有比树脂 1) 至少低 5°C 的 T<sub>g</sub> 的树脂, 其中所述包含光酸不稳定基团的树脂为



所述比树脂 1) 至少低 5°C 的

T<sub>g</sub> 的树脂为



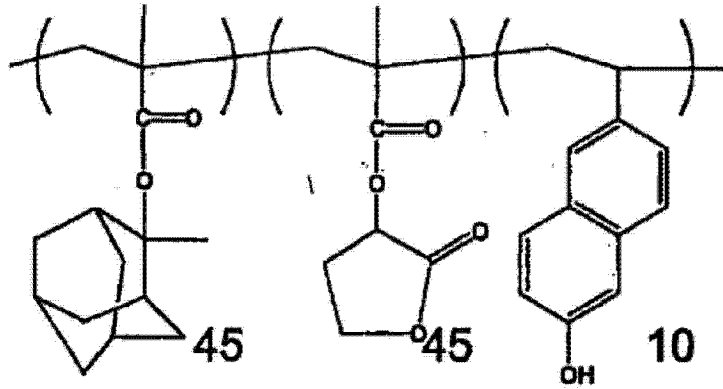
; 和

(b) 将光致抗蚀剂涂层曝光于图案化的活化辐射。

6. 如权利要求 5 所述的方法, 其特征在于, 1) 辐射具有 193nm 的波长和 / 或 2) 所述光致抗蚀剂组合物施加在无机表面上。

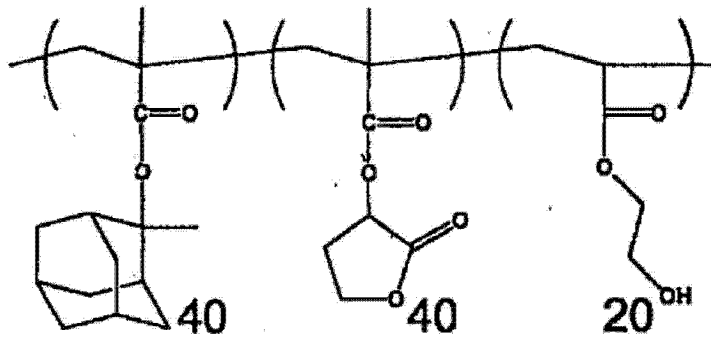
7. 一种光致抗蚀剂组合物, 包含:

1) 包含光酸不稳定基团的树脂, 2) 光敏组分和 3) 比树脂 1) 至少低 5°C 的 T<sub>g</sub> 的树脂, 其中所述包含光酸不稳定基团的树脂为



所述比树脂 1) 至少低 5°C 的 T<sub>g</sub>

的树脂为



## 光致抗蚀剂及其使用方法

[0001] 本发明涉及一种新型光致抗蚀剂,其包含低 Tg 组分并且其对离子注入光刻 (ion implant lithography) 应用是特别有用的。本发明的光致抗蚀剂对下层无机表面例如 SiO<sub>2</sub>、氧化硅、氮化硅以及其它无机表面表现出良好的粘结能力。

[0002] 光致抗蚀剂为用于向基材上转移图像的光敏膜。在基材上形成光致抗蚀剂涂层,然后将光致抗蚀剂层通过光掩模在活化辐射源下曝光。

[0003] 离子注入技术已经应用于掺杂半导体晶片。通过该方法,离子束注入机在抽真空 (低压) 腔内产生离子束,并且离子被引导和“注入”晶片中。

[0004] 但是,通用的离子注入方法出现了重大的问题。此外,在注入光刻规程 (protocols) 中,光致抗蚀剂通常不是沉积在有机底层上,而是沉积在无机层例如氮氧化硅 (SiO<sub>2</sub>), SiO (氧化硅) 层和其它无机层,例如已经应用于半导体器件制造的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 涂层,例如作为刻蚀停止层和无机抗反射层。参见,例如美国专利号 6,124,217 ;6,153,504 ;和 6,245,682。

[0005] 理想的是具有新型的光致抗蚀剂系统,其在 SiO<sub>2</sub> 和其它无机基底层上将提供良好的分辨率和粘结力。

[0006] 现在我们提供新型的光致抗蚀剂组合物,其优选包含 1) 有机的低 Tg 组分,2) 含有光酸不稳定基团的树脂,3) 一种或多种光酸 (photoacid) 产生剂化合物。本发明优选的抗蚀剂用于短波成像,包括低于 300nm 和低于 200nm 波长例如 248nm、193nm 和 EUV。

[0007] 用于本发明光致抗蚀剂的一种或多种低 Tg 树脂可有多种设计。一方面,包含丙烯酸酯单元的树脂是优选的。甚至更特别地,优选丙烯酸酯而不是甲基丙烯酸酯单元来提供低 Tg 的树脂组分。

[0008] 在特定的方面,本发明光致抗蚀剂的低 Tg 树脂包含相对“柔软”的单体的聚合单元,其能降低树脂的 Tg。典型的柔软的单体包括二乙二醇甲基丙烯酸酯和二乙二醇丙烯酸酯以及相应的低级烷基 (例如 C<sub>1-4</sub>) 醚,尤其是甲醚,例如 CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHC(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHC(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>等;乙二醇甲基丙烯酸酯和乙二醇丙烯酸酯;具有 4 个或更多碳原子,典型的为 4-16 个碳原子的丙烯酸烷基酯,例如丙烯酸正丁酯;和甲基丙烯酸羟烷基酯或丙烯酸羟烷基酯,这里羟烷基取代基具有 1 至约 16 个碳原子,更优选 3 或 4 个至约 16 到 20 个碳原子等。

[0009] 在特定的优选方面,低 Tg 的树脂为化合物,其被混入光致抗蚀剂组合物,并且为抗蚀剂与 SiO<sub>2</sub> 或氧化硅表面层之间的粘结力提供了可识别的增加。通过相对于对照抗蚀剂 (以同样方法加工的相同抗蚀剂,但是抗蚀剂不含有低玻璃化温度树脂) 提高的分辨率来表示可识别的粘结力的增加。通过目测含有待选低 Tg 的树脂的抗蚀剂 (试验抗蚀剂) 和对照抗蚀剂的扫描电子显微照片 (SEMs) 确定这种提高的图像分辨率。因此,对于任何指定的抗蚀剂系统的合适的低 Tg 的树脂,可以容易地根据经验来确定。

[0010] 适宜的低 Tg 的树脂可包含多种基团,分子量相对较低,例如,重均分子量为低于约 12000、10000、8000、7000、6000、5000、4000 或甚至 3000 或 2000。低 Tg 的树脂可为均聚

物,同样适宜的可为共聚物、三元共聚物、四元共聚物、五元共聚物和其它包含多个重复单元的更高阶共聚物)。

[0011] 优选的低 T<sub>g</sub> 的树脂可包含多种基团例如包含一个或多个杂原子 (N, O 和 / 或 S) 的基团。

[0012] 本发明优选的抗蚀剂可以在短波下成像,包括低于 300nm 和低于 200nm,如 248nm、193nm 和 EUV。

[0013] 本发明特别优选的光致抗蚀剂包含此处公开的低 T<sub>g</sub> 的树脂,有效成像数量的一种或多种光酸产生剂化合物 (PAGs),以及选自于下列组中的树脂:

[0014] 1) 包含酸-不稳定基团的苯酚树脂,其能提供化学增强的正性的抗蚀剂,特别适于在 248nm 下成像。特别优选的该类型的树脂包括:i) 包含乙烯基苯酚和丙烯酸烷基酯的聚合单元的聚合物,这里聚合的丙烯酸烷基酯单元在光酸存在时能经受脱封反应 (deblocking reaction)。典型地能经受光酸诱导的脱封反应的丙烯酸烷基酯包含例如丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸甲基金刚烷基酯、甲基丙烯酸甲基金刚烷基酯,以及能够经受光酸诱导的反应的其它非环状烷基和脂环族丙烯酸酯,例如在美国专利 6042997 和 5492793 中的聚合物,其引入在此作为参考;ii) 含有乙烯苯酚、不包含羟基或羧基环取代基的任取代的乙烯苯基(例如苯乙烯)和丙烯酸烷基酯(例如上述和聚合物 i) 一起记载的那些脱封基团)的聚合单元的聚合物,例如美国专利 6042997 中记载的聚合物,其引入在此作为参考;和 iii) 含有包含可以和光酸反应的缩醛或缩酮部分的重复单元和任选的芳香族重复单元(例如苯基或苯酚基团)的聚合物;

[0015] 2) 基本上或完全不含苯基或其它芳香基团的树脂,其可提供化学增强的正性抗蚀剂,特别适于在低于 200nm 下成像例如在 193nm。特别优选的这种类型的树脂包含:i) 包含非芳香族环状烯烃(桥环双键)的聚合单元的聚合物,所述非芳香族环状烯烃例如任取代的降冰片烯,所述聚合物例如引入在此作为参考的美国专利美国专利 5843624 中记载的聚合物;ii) 含有丙烯酸烷基酯单元的聚合物,所述丙烯酸烷基酯例如丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸甲基金刚烷基酯、甲基丙烯酸甲基金刚烷基酯,以及其它非环状烷基和脂环族的丙烯酸酯;这些聚合物已经记载在美国专利 6057083 中。

[0016] 本发明的抗蚀剂也可包含不同种类的 PAGs 的混合物,典型的为 2 种或 3 种不同的 PAGs 的混合物,更典型的混合物由 2 种不同种类的 PAGs 组成。

[0017] 本发明还提供了形成本发明的光致抗蚀剂浮雕图像的方法,包括形成低于 1/4 微米尺寸或更低,例如低于 0.2 或低于 0.1 微米尺寸的高分辨率的图案化的光致抗蚀剂图像(例如,图案线具有实质上垂直的侧壁 (sidewall))。

[0018] 本发明进一步包括制造的产品,包含基材,例如具有其上涂覆有本发明的光致抗蚀剂和浮雕图象的微电子晶片。本发明还包括微电子晶片和其它产品的制造方法。

[0019] 另外,正如所讨论的,在一个优选的方面,本发明提供精深的离子注入处理工艺。该工艺可包括将掺杂离子(例如 III 和 / 或 V 族离子例如硼、砷、磷等)注入到晶片表面(例如半导体晶片),其上具有作为掩模的所述的有机光致抗蚀剂。抗蚀剂遮盖的基材可位于反应腔中,所述反应腔可以提供低压和来源于离子化源的离子等离子体。那些离子包括所述的掺杂离子,当注入基材时其为电活性的。电压可施加在反应腔(例如通过导电的腔体壁)上以选择性的注入掺杂离子。

[0020] 以下公开了本发明的其它方面。

[0021] 如上文讨论的,现在我们提供了新型的光致抗蚀剂,其适当的包含 1) 树脂组分,其适宜的可包含光酸不稳定基团,2) 一种或多种光酸产生化合物和 3) 低 T<sub>g</sub> 的树脂。优选的,那些组分 1), 2), 3) 是不同的,即,不会共价交联且每个均为不同的材料。本发明优选的光致抗蚀剂为正性作用的抗蚀剂,特别是化学增强的抗蚀剂。本发明也包括负性作用的光致抗蚀剂,这里抗蚀剂可包含树脂、交联官能团和此处揭露的酚醛 (phenolic) 组分。

[0022] 在优选的方面,本发明的光致抗蚀剂适当的可包含 1) 树脂,2) 光敏组分和 3) 具有至少比树脂 1) 低约 5°C 的 T<sub>g</sub> 的树脂,更优选的,这里树脂 3) 具有至少比树脂 1) 低约 10 或 20°C 的 T<sub>g</sub>。这里所指的 T<sub>g</sub> 值, T<sub>g</sub> 值 (或差值) 通过标准差示扫描量热法来测定。

[0023] 在另外的优选实施例中,本发明光致抗蚀剂适当的可包含 1) 树脂,2) 光敏组分和 3) 包含侧挂的 (pendant) 羟基 (C<sub>2-20</sub>) 烷基和 / 或 C<sub>1-20</sub> 烷氧基部分的树脂。

[0024] 在特定的优选实施例中,低 T<sub>g</sub> 的树脂在光致抗蚀剂组合物中是稳定的并且不会干扰抗蚀剂的光刻成形工艺。也就是说,低 T<sub>g</sub> 的树脂优选的不会促进抗蚀剂过早降解 (即降低存贮期限) 或需要改变光刻工艺条件。

[0025] 低 T<sub>g</sub> 的树脂典型的是其它的抗蚀剂组分 (例如光酸不稳定或脱封树脂、光酸产生剂、碱性添加剂、表面活性剂 / 流平剂、增塑剂,和 / 或溶剂) 以外的其它的、不同的抗蚀剂组分。

[0026] 在特定的方面,用于抗蚀剂的低 T<sub>g</sub> 的树脂添加剂将不包含光酸不稳定部分,例如经受光致抗蚀剂曝光步骤导致的脱封反应的光酸不稳定的酯或缩醛基团。

[0027] 在其它方面,用于抗蚀剂的低 T<sub>g</sub> 的树脂添加剂包含光酸不稳定部分,例如经受光致抗蚀剂曝光步骤导致的脱封反应的光酸不稳定的酯或缩醛基团。

[0028] 在特定的优选方面,光致抗蚀剂将包含两种不同的树脂,其包含光酸不稳定基团但 T<sub>g</sub> 值不同,例如至少有 5°C、10°C 或 15°C 的差别。

[0029] 低 T<sub>g</sub> 的树脂可为抗蚀剂组合物提供其它的功能,例如提供或增强固体组分的溶解能力。但是,和其它挥发性的溶剂不同,在任意预曝光热处理后,低 T<sub>g</sub> 的树脂仍将以有效量保留在抗蚀剂层中,例如在任意预曝光热处理后,优选配制在液态抗蚀剂组合物中的至少约 10、20、30、40、50 摩尔百分比的量的低 T<sub>g</sub> 的树脂仍将保留在抗蚀剂组合物中。典型的,在任意热处理后,仅仅少量的低玻璃化温度树脂需要保持在抗蚀剂涂层中以获得有效结果,例如,在去除挥发性溶剂后,低 T<sub>g</sub> 的树脂可以适当的以抗蚀剂层总材料的 0.05 或 0.1 重量百分比到约 5 重量百分比的量存在。

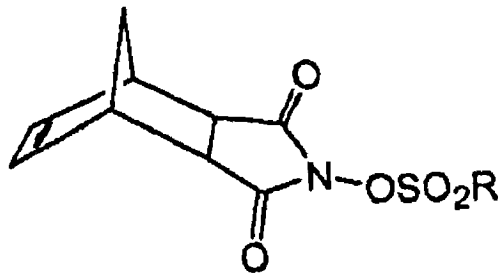
[0030] 如这里所描述的,抗蚀剂组分的不同取代基可被任选取代。被取代的部分宜在一个或多个可用的位置被取代,例如被卤素如 F、Cl、Br 和 / 或 I,硝基,氰基,磺基,包括 C<sub>1-16</sub> 烷基的烷基 (优选 C<sub>1-8</sub> 烷基),卤代烷基例如氟代烷基 (例如三氟甲基) 和全卤代烷基例如全氟代 C<sub>1-4</sub> 烷基,包括 C<sub>1-16</sub> 烷氧基的具有一个或多个氧键的烷氧基,优选 C<sub>1-8</sub> 烷氧基,包括 C<sub>2-12</sub> 烯基的烯基,优选 C<sub>2-8</sub> 烯基,包括 C<sub>2-12</sub> 烯基的烯基,优选 C<sub>2-8</sub> 烯基,芳基例如苯基或萘基,和取代的芳基,例如卤素、烷氧基、烯基、炔基和 / 或烷基取代的芳基所取代,优选具有对应基团的上述碳原子数量。优选的取代的芳基包括取代的苯基,萘基和萘基。

[0031] 本发明的光致抗蚀剂典型的包含树脂粘结剂和光敏组分以及低 T<sub>g</sub> 的树脂。例如,优选的树脂粘结剂包含极性官能团例如羟基或羧酸酯基。优选的,用于抗蚀剂组合物中的树脂粘结剂的数量足以使得抗蚀剂在碱性水溶液中显影。

[0032] 在许多实施方式中,优选的是化学增强的正性作用抗蚀剂。例如,在美国专利号 4968581 ;4883740 ;4810613 和 4491628 和加拿大专利申请 2001384 中已经记载的许多这种抗蚀剂组合物。

[0033] 本发明中采用的光致抗蚀剂还包含光敏组分,特别的为一种或多种光酸产生剂(即“PAGs”),适当的以足够量使用该产生剂以在曝光于活化辐射时在该抗蚀剂涂层中能产生潜象。优选的用于在 193nm 和 248nm 成像的 PAGs 包括酰亚胺基磺酸酯,例如下述结构式的化合物:

[0034]



[0035] 其中, R 为樟脑、金刚烷、烷基(例如  $C_{1-12}$  烷基)和氟代烷基比如氟代( $C_{1-8}$  烷基)例如  $RCF_2-$ , 这里为 R 为任选取代的金刚烷基。

[0036] 本发明的抗蚀剂还可采用其它已知的 PAGs。特别的在 193nm 成像时,通常优选不包含芳香基的 PAGs,比如上述的亚胺基磺酸酯,目的是为了提供提高的透明度。

[0037] 用于本发明的光致抗蚀剂的其它合适的光酸产生剂包括,例如鎓盐,例如,三苯基硫三氟甲烷磺酸盐,(对叔丁氧基苯基)二苯基硫三氟甲烷磺酸盐,三(对叔丁氧基苯基)硫三氟甲烷磺酸盐,三苯基硫对甲苯磺酸盐,硝基苄基衍生物,例如,2-硝基苄基对甲苯磺酸酯,2,6-二硝基苄基对甲苯磺酸酯,和 2,4-二硝基苄基对甲苯磺酸酯;磺酸酯,例如,1,2,3-三(甲基磺酰氧基)苯,1,2,3-三(三氟甲基磺酰氧基)苯,和 1,2,3-三(对甲苯磺酰氧基)苯;重氮甲烷衍生物,例如,二(苯磺酰基)重氮甲烷,二(对甲苯磺酰基)重氮甲烷;乙二肼衍生物,例如,双-氧-(对甲苯磺酰基)- $\alpha$ -二甲基乙二肼,和双-氧-(正丁基磺酰基)- $\alpha$ -二甲基乙二肼;N-羟基酰亚胺化合物的磺酸酯衍生物,例如,N-羟基琥珀酰亚胺甲磺酸酯,N-羟基琥珀酰亚胺三氟甲磺酸酯;和含卤素的三嗪化合物,例如,2-(4-甲氧基苯基)4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪,和 2-(4-甲氧基萘基)4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪。可使用一种或多种这样的 PAGs。

[0038] 优选的依据本发明使用的光致抗蚀剂的任选添加剂为添加碱,特别的为四甲基氢氧化铵(TBAH),或四甲基乳酸铵,其能提升显影后的抗蚀剂浮雕图象的分辨率。对于在 193nm 成像的抗蚀剂,优选的添加碱为四甲基氢氧化铵以及各种其它的胺例如三异丙醇,二氮杂双环十一烯或二氮杂双环壬烯的乳酸盐。添加碱以相对较少的数量适当使用,例如相对于全部固体的约 0.03-5 重量%。

[0039] 依据本发明使用的光致抗蚀剂还可包含其它的任选的材料。例如,其它任选的添加剂包括抗条纹剂(anti-striation agent)、增塑剂、加速剂等。典型的,这些任选的添加剂以微小浓度存在于光致抗蚀剂组合物中,除了填充剂和染色剂,其可以相对较大的浓度存在,例如抗蚀剂干燥成分总重量的从约 5 到 30 重量%的数量。

[0040] 依据本发明使用的光致抗蚀剂通常是通过下面已知的工序制备。例如,本发明的



抗蚀剂可以通过将光致抗蚀剂的成分溶解在合适的溶剂中作为涂层组合物来制备,合适的溶剂例如二醇醚,例如 2-甲氧基乙基醚(二甘醇二甲醚)、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚;丙二醇单甲醚醋酸酯;乳酸酯例如乳酸乙酯或乳酸甲酯,优选为乳酸乙酯;丙酸酯,特别的丙酸甲酯、丙酸乙酯和丙酸乙基乙氧基酯;纤溶剂酯例如甲基纤溶剂乙酯;芳香烃如甲苯或二甲苯;或酮比如甲基乙基酮、环己酮和 2-庚酮。典型的,光致抗蚀剂的固体含量在全部光致抗蚀剂组合物重量的 5-35 重量%之间变化。这些溶剂的混合物同样适合。

[0041] 液体光致抗蚀剂组合物可通过旋涂、浸渍、轧辊涂覆或其它传统的涂覆工艺施加于基材上。当旋涂时,涂覆溶液中的固体含量可根据采用的特定旋涂设备、溶液粘度、旋涂机速度以及允许旋涂的时间来调节以提供所需的薄膜厚度。

[0042] 依据本发明使用的光致抗蚀剂组合物适当的施加于涉及涂覆光致抗蚀剂的工艺所惯用的基材上。例如,组合物可施加在用于生产微处理器和其它集成电路元件的硅基片或具有二氧化硅涂层的硅基片上。铝-铝氧化物、砷化镓、陶瓷、石英、铜、玻璃基材等同样是适用的。光致抗蚀剂同样可适当的施加在抗反射层上,特别是有机的抗反射层。

[0043] 光致抗蚀剂涂覆在表面上以后,可加热干燥以去除溶剂直到优选的光致抗蚀剂涂层脱粘。

[0044] 接着光致抗蚀剂层曝光于成像辐射。可采用浸没光刻工艺。这里提到的“浸没曝光”或其它类似的术语表示曝光在曝光工具和涂覆的光致抗蚀剂组合物层之间插入的这种流体层(例如水或具有添加剂的水)中进行。

[0045] 光致抗蚀剂组合物层适当的图案化的曝光于取决于曝光工具和光致抗蚀剂组合物的组分,具有典型的曝光能量在约 1-100mJ/cm<sup>2</sup>范围内的活化辐射。这里提到的光致抗蚀剂组合物曝光于活化光致抗蚀剂的辐射,其表示辐射在光致抗蚀剂中具有形成潜象的能力,例如通过引发光敏组分的反应(例如,从光酸产生剂化合物产生光酸)。

[0046] 如上面讨论的,光致抗蚀剂组合物优选通过短的曝光波长光敏化,特别是低于 400nm、低于 300nm 和低于 200nm 的曝光波长,特别优选的曝光波长为 I- 谱线(365nm), 248nm 和 193nm,以及 EUV。

[0047] 曝光后,组合物薄膜层优选在约 70°C 到约 160°C 的温度范围内干燥。此后,薄膜显影,优选通过水基显影剂处理,例如氢氧化季铵溶液,如四烷基氢氧化铵溶液;不同的胺溶液优选 0.26N 四甲基氢氧化铵,例如乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺或甲基二乙胺;醇胺例如二乙醇胺或三乙醇胺;环胺例如吡咯、吡啶等。

[0048] 本发明的光致抗蚀剂和方法可在很多应用中使用,包括例如在制造薄膜磁头(例如 3-5 μm),磁盘,CD 掩模和后端注入的制造。

[0049] 同样,本发明的光致抗蚀剂可用于在半导体晶片上形成金属突出块。该工艺可包含:a) 在半导体晶片上布置本发明的光致抗蚀剂,优选提供厚膜涂层例如干燥后的抗蚀剂涂层厚度为 50 μm 或更厚;c) 光敏组合物层成影像地曝光于光化辐射,包括低于 300 或低于 200nm 的辐射,特别是 248nm 和 193nm;d) 将光敏组合物曝光层显影以提供图案化的区域;e) 将金属沉积至图案化的区域;和 f) 去除曝光后的光敏组合物以提供具有金属突出块的半导体晶片。

[0050] 在该突出块的形成方法中,光致抗蚀剂层成像以形成开孔例如在光敏层上的通孔。在该工艺中,光敏层设置于电子装置的传导层上。光敏组合物的曝光和后续的显影在光敏组

合物中提供确定的开孔（通孔）并曝光下面的传导层。因此，该工艺的下一步是沉积金属或金属合金突出块于确定的开孔内（通孔）。该金属沉积可为化学镀或电镀沉积工艺。优选为电镀金属工艺。在电镀金属沉积工艺中，电子设备基片，即半导体晶片作为阴极使用。

[0051] 在沉积金属或金属合金（例如其合适作为焊料）之前，可通过溅射、化学镀等沉积导电层例如铜或镍，以形成底部突块金属层。该底部突块金属层的厚度典型的厚度为1000-50000 埃，并且作为后续的电镀焊料突块的可附着的基底。

[0052] 可化学镀沉积各种各样的金属，包括但不限于铜、锡-铅合金、镍、金、银、钯等。可电镀沉积的合适的金属和金属合金包括但不限于铜、锡、锡-铅、镍、金、银、锡-铟、锡-铜、锡-铋，锡-铟，锡-银、钯等。这些金属镀覆浴对于本领域技术人员来说是熟知的且可从多种来源容易的得到，比如罗门哈斯公司（Rohm and Haas）。

[0053] 在一实施方式中，沉积在半导体晶片上的金属作为焊料突起是有益的。因此，优选的金属突起是可焊接的金属和金属合金，例如锡、锡-铅、锡-铜、锡-银、锡-铋、锡-铜-铋、锡-铜-银等。用于焊料突起形成的合适的金属和金属合金在美国专利号5186383、5902472、5990564、6099713 和 6013572 和欧洲专利申请 EP1148548 (Cheung 等) 中公开，上述所有专利引入在此作为参考。典型的金属和金属合金包括但不限于：锡、具有少于 2wt% 的铜且优选为约 0.7wt% 的铜的锡-铜合金、具有少于 20wt% 的银且优选为从 3.5-10wt% 的银的锡-银合金、具有 5-25wt% 的铋且优选为约 20wt% 的铋的锡-铋合金，和具有低于 5wt% 的银优选为约 3.5wt% 的银，低于 2wt% 的铜且优选为 0.7wt% 的铜和余量的锡的锡-银-铜合金。在一实施例中，用于焊料突起的金属合金是无铅的，即它们包含  $\leq 10$ ppm 的铅。

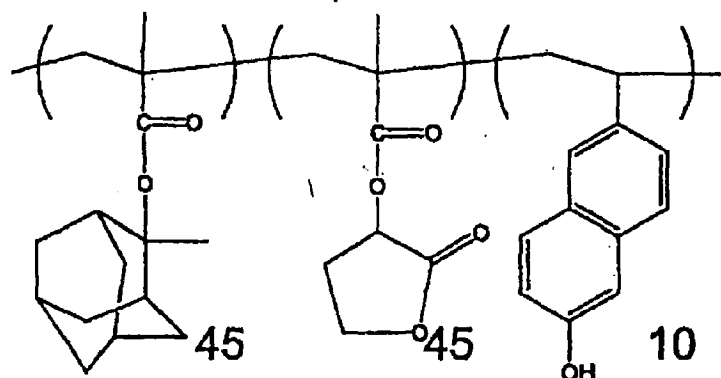
[0054] 通常，合适的电镀金属电镀浴是酸性的且含有酸、水、可溶形式的待沉积的一种或多种金属和任选的一种或多种有机添加剂，例如光亮剂（加速剂）、载体（抑制剂）、流平剂、柔性增强剂、润湿剂、浴液稳定剂（特别是用于含锡的浴液），晶粒细化剂等。每一个任选的组分的存在、类型和数量依据所采用的特定的金属电镀浴而变化。这样的金属电镀浴通常是可商业获得的。

[0055] 在该工艺中，对于不需要电镀的区域，抗蚀剂组合物作为保护层。金属沉积之后，残留的抗蚀剂组合物，例如通过使用可商业获得的 N-甲基吡咯烷酮（“NMP”）基剥离器在约 40-69°C 温度下被剥离。合适的剥离器从多种来源获得。

[0056] 本文提及的所有文件引用在此作为参考。下述非限制性的实施例阐述本发明。

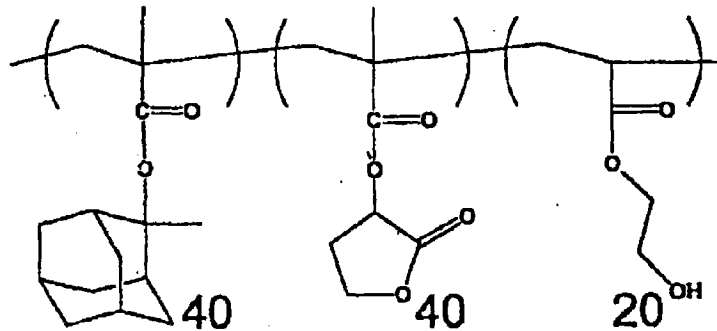
[0057] 实施例 1：抗蚀剂的制备

[0058]



[0059] 树脂 1

[0060]



[0061] 低 T<sub>g</sub> 的树脂

[0062] 混合下述组分（下面的 1-5）制备光致抗蚀剂，这里的量表示的是相对于抗蚀剂全部重量的重量百分比。

[0063] 1、树脂。光致抗蚀剂的树脂（在上面的结构中指定为树脂 1）显示在上面，这里三元共聚物中每一个重复单元的右边的数字代表三元共聚物中单元（在树脂合成时装载的单体）的重量含量。该树脂以液体光致抗蚀剂总重量的 12 重量%的量存在。

[0064] 2、光酸产生剂组合物 (PAG)。PAG 为叔丁苯基四亚甲基砷全氟丁烷磺酸盐，其占液体光致抗蚀剂全部重量的 2.5 重量%。

[0065] 3、碱性添加剂。碱性添加剂为 N-烷基己内酰胺，以光致抗蚀剂组合物的全部重量计，占 0.017 重量%。

[0066] 4、低 T<sub>g</sub> 的树脂。上面显示了光致抗蚀剂的低 T<sub>g</sub> 的树脂，这里三元共聚物中每一个重复单元的右边的数字代表三元共聚物中所述单元（在树脂合成时装载的单体）的重量含量。该低 T<sub>g</sub> 的树脂以液体光致抗蚀剂总重量的 8 重量%的量存在。

[0067] 5、溶剂。溶剂为乳酸乙酯，提供抗蚀剂的余量。

[0068] 实施例 2：光刻工艺

[0069] 将实施例 1 中配制的抗蚀剂组合物旋涂在 SiON 晶片表面，并且通过真空热板在 90℃ 软烘烤 (softbake) 60 秒。抗蚀剂涂层通过光掩模在 193nm 曝光，然后将曝光后的涂层在 110℃ 进行曝光之后烘烤。接着用 0.26N 的四丁基氢氧化铵水溶液处理涂覆的晶片以显影图案化的抗蚀剂层。

[0070] 在光致抗蚀剂浮雕图象形成后，将基材（具有抗蚀剂掩模）暴露于高能 (> 20eV, 低压环境) 的磷离子注入工艺。