

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 94134427

※ 申請日期： 94.9.30

※IPC 分類：G03F 7/004, 7/028,

一、發明名稱：(中文/英文)

08L63/00, H01L21/027

光阻組合物

RESIST COMPOSITION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商道康寧公司

DOW CORNING CORPORATION

代表人：(中文/英文)

羅傑 哥布洛吉

GOBROGGE, ROGER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州密蘭市西薩爾茲堡路2200號

2200 W. SALZBURG ROAD, MIDLAND, MICHIGAN 48686-0994,

U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 胡山林

HU, SANLIN

2. 莫爾 艾瑞克 史考特

MOYER, ERIC SCOTT

3. 席那 曼索迪

MAGHSOODI, SINA

4. 王玄恩

WANG, SHENG

國 籍：(中文/英文)

1. 中國大陸 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

2. 美國 U.S.A.

3. 美國 U.S.A.

4. 中國大陸 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2004年11月02日；60/624,319

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種光阻組合物，其包括(A)氫矽倍半氧烷樹脂，(B)含酸可離解基團之化合物，(C)光酸產生劑，(D)有機溶劑和選用的(E)添加劑。該光阻組合物具有改良微影蝕刻性質(如，高抗蝕刻性、透明性、分辨率、敏感性、聚焦範圍、線邊緣粗糙度及黏著性)，適合作為光阻劑。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種適合作為光阻劑用於在193奈米、157奈米微影蝕刻應用及浸漬式微影蝕刻之組合物。

【先前技術】

IC製造所用的一種關鍵化學物為光阻劑，一種在適當曝露及顯影時遮罩部分基材及轉移具有高整合性之IC圖案之光敏聚合物。建立較快及較小處理器要求滿足較嚴格需要之光阻劑：高透明性、較薄薄膜、較佳黏著性、較高抗蝕刻性及較佳熱穩定性、較快光誘導的敏感性。但，由於大多數已知光阻劑、水、氧和簡單烴在光譜範圍強烈吸收光，設計及開發此等材料為一重要艱巨任務。

193奈米(ArF)浸漬微影蝕刻和157奈米(F2)微影蝕刻係經廣泛研究，並快速顯現為用於亞-65奈米節點裝置之可行技術。對於較高分辨率及較大處理窗，成像層之厚度傾向於變得更薄。這需要開發具有超高抗蝕刻性之光阻劑。雖然氟碳聚合物和包括矽倍半氧烷之含矽聚合物二者均在157奈米顯示高透明性，但含矽材料，尤其以矽倍半氧烷為基礎之光阻劑，具有高度抗電漿蝕刻且適用於雙層光阻劑應用之優點。

由於其獨特結構和高Si-H鍵含量，氫矽倍半氧烷(HSQ)在193奈米和157奈米均顯著透明。HSQ(可由道科寧公司(Dow Corning)在商品名FOX®下購得)已廣泛用作上旋塗型低-k介電材料，該材料已具有優良光阻劑樹脂所需的某些

特徵，如優良薄膜品質、熱及機械性質。亦咸信在鹼水性溶液中(如在普遍使用的顯影劑，四甲基銨氫氧化物(TMAH)中)，Si-H鍵快速轉化成Si-OH，鹼溶性部分。然而，如並非不可能，則很難直接將任何酸不穩定性官能基併入HSQ主鏈，產生用作光阻樹脂之HSQ。將酸可離解基團併入HSQ的一種方法利用過渡金屬催化的氫化矽烷化反應。但，移除殘餘催化劑是很困難的。

【發明內容】

光阻組合物包括(A)氫矽倍半氧烷樹脂，(B)含酸可離解基團之化合物，(C)光酸產生劑，(D)有機溶劑；及(E)選用的添加劑。此等光阻組合物在低波長為透明，且滿足對光阻劑的很多其他需要，如，黏著性、熱穩定性、化學可放大性及在光去保護時的水性-鹼溶解性。

氫矽倍半氧烷樹脂，組分(A)，具有式 $(\text{HSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_w(\text{HSi}(\text{R}^1)\text{O}_{2/2})_x(\text{HSiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ ，其中 R^1 為線性或分支 C_1 至 C_6 烷基或烷氧基； $w=0$ 至 1 ， $x=0$ 至 1 ， y 具有 >0 至 1 之值， $z=0$ 至 1 ，且 $w+x+y+z \approx 1$ 。一般而言， $w=0$ 至 0.1 ， $x=0$ 至 0.1 ， $z=0$ 至 0.1 ，且 $y=0.7$ 至 1 ，並且 $w+x+y+z \approx 1$ 。

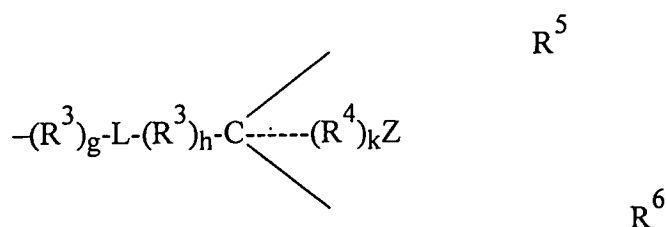
R^1 之示例可為(但不限於)甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基、丁基、丁氧基、第三丁基、第三丁氧基及其它者。 R^1 一般為甲基。氫矽倍半氧烷樹脂可為完全縮合的 $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ ，其中 n 為 8 或更大，或者，它們可部分水解(即，含一些 Si-OR)及/或部分縮合(即，含一些 Si-

OH)。雖然未由式表示，但，由於其生成及/或處理中所包含的各種因素，氫矽倍半氧烷樹脂亦可含少量(即，小於10%)具有0或2個結合到其之氫原子之矽原子或少量SiC鍵。本發明中所用的氫矽倍半氧烷樹脂一般具有500至1,000,000或1,000至50,000之平均分子量(Mw)。

製備氫矽倍半氧烷樹脂(A)之方法在此技藝上已知。一種方法包括三鹵矽烷(如，三氯矽烷)或三烷氧基矽烷(如，三甲氧基矽烷)之水解作用。另一方法包括三鹵矽烷(如，三氯矽烷)之磺化反應、水解、分離/酸移除及溶劑交換/移除。製備氫矽倍半氧烷樹脂之方法可發現於(但不限於)頒予考林斯(Collins)等人的美國專利第3,615,272號、頒予邦克(Bank)等人的美國專利第5,010,159號、頒予弗萊(Frye)等人的美國專利第4,999,397號、頒予卡彭特(Carpenter)等人的美國專利第6,353,074號、美國專利公開申請案第2003-0152784號及日本未審查專利公開案第59-178749號、第60-86017號及第63-107122號。

亦可在此方法中使用以上氫矽倍半氧烷樹脂之明確分子量部分。此等部分及其製備方法教示於(例如)頒予漢曼(Hanneman)等人的美國專利第5,063,267號和頒予邁因(Mine)等人的美國專利第5,416,109號，此等專利係以引用之方式併入本文中。較佳部分包括其中至少75%之聚合種類具有1200及以上分子量之材料。更佳部分包括其中至少75%之聚合種類具有1,000和50,000之數量平均分子量之材料。

光阻組合物中的組分(B)為含酸可離解基團之化合物。
 "酸可離解基團"指可用酸分裂之分子部分，特別為光產生的酸(PAG)。酸可離解基團在此技藝上已知，並描述於歐洲專利申請案第1142928號及美國專利公開申請案第2002/0090572號，其教示酸可離解基團之部分係以引用之方式併入本文中。特別地，酸可離解基團可藉由下式描述：



其中各 R^3 獨立為連接基團，

R^4 為第二連接基團；

L係選自由具有1至10個碳原子之線性或分支伸烷基、具有2至20個碳原子之伸氟烷基、經取代和未經取代的伸芳基、經取代和未經取代的伸環烷基及經取代和未經取代的伸烷芳基所組成之群組；

R^5 為氫、線性或分支烷基或氟烷基；

R^6 為烷基或氟烷基；

Z為酸可分裂基團；

g可具有0或1之數值；

h可具有0或1之數值；且

k可具有0或1之數值。

各 R^3 之示例可為(但不限於)伸烷基，如亞甲基和伸乙基。

R^4 之示例可為(但不限於)線性或分支伸烷基、伸環烷基(如，降冰片基或伸環己基)、伸氟烷基及芳基。

L之示例可為(但不限於)經取代(例如，經氟化)和未經取代亞甲基、伸乙基、降冰片烯、伸環烷基及伸烷芳基部分。

R^5 之示例可為(但不限於)氫、 C_1 至 C_6 烷基(如，甲基和乙基)及 C_1 至 C_6 氟烷基(如，三氟甲基、2,2,2-三氟乙基及3,3,3-三氟甲基)。

R^6 之示例可為(但不限於) C_1 至 C_6 烷基(如，甲基和乙基)及 C_1 至 C_6 氟烷基(如，三氟甲基、2,2,2-三氟乙基及3,3,3-三氟甲基)。

Z之示例可為(但不限於)-OH、-COOH、式- $COOR^7$ 之酯、式- $OCOOR^8$ 之碳酸酯、式- OR^9 之醚，其中 R^7 、 R^8 和 R^9 係經選擇以使Z可酸分裂。

在Z基團- $COOR^7$ 中， R^7 可為三級烷基(例如，第三丁基)、具有三級結合點之環系或脂環系取代基(一般 C_6 - C_{12})，如金剛烷基、降冰片基、異冰片基、2-甲基-2-金剛烷基、2-甲基-2-異冰片基、2-丁基-2-金剛烷基、2-丙基-2-異冰片基、2-甲基-2-四環十二碳烯基、2-甲基-2-二氫二環戊二烯基-環己基、1-甲基-環戊基或1-甲基環己基或2-三烷矽基乙基(如，2-三甲基矽乙基或2-三乙基矽乙基)。

具有式- $OCOOR^8$ 之碳酸酯Z基團之示例可為-O-第三丁氧羰基(即， R^8 為第三丁基)。具有式- OR^9 之酸可離解基團醚

之示例可為四氫吡喃基醚(即， R^9 為四氫吡喃基)和三烷基矽基醚(即， R^9 為三烷基矽基，如三甲基矽基)。

典型Z基團為在光產生的酸(PAG)存在下經過分裂反應以產生羧酸基之有機酯基。

酸可離解基團之示例可為(但不限於)1,1-二甲基乙基、異丙基、2-甲基金剛烷基、2-乙基金剛烷基、環己基和2-羥基-3-蒎烷基或降冰片烷之第三酯及其它者。

含酸可離解基團之化合物(B)可藉由使一種酸可離解基團前驅體聚合或藉由一種酸可離解基團前驅體加到聚合物(如，矽倍半氧烷聚合物)而產生。

酸可離解基團前驅體之示例可為(但不限於)降冰片烯之第三丁酯、降冰片烯之1-甲基環戊基酯、降冰片烯之1-甲基環己基酯、第三-丁基-2-三氟甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸第三丁酯、雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-第三丁基羧酸酯、順-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、5-(2-第三-丁氧基羰基)降冰片基三氟矽烷及其它者。

含酸可離解基團之化合物(B)之示例可為(但不限於)聚(甲基丙烯酸第三丁酯)(t-BMA)和聚(第三丁氧基羰基降冰片基矽倍半氧烷)(t-BENBSQ)、聚(甲基-共-第三丁氧基羰基降冰片基)矽倍半氧烷(M-co-t-BENBSQ)及聚(2-三氟甲基丙烯酸第三丁酯)(t-BTFM)。

以100份重量(A)計，光阻組合物中存在的(B)之量一般在5至70份重量之範圍內，或20至50份重量。

組合物中的組分(C)為光酸產生劑(PAG)。光酸產生劑為

在暴露於輻射時產生酸之化合物。該酸然後使(B)中的酸可離解基團離解。光酸產生劑為熟諳此藝者所熟悉，並描述於歐洲專利第1 142 928A1號。光酸產生劑之示例可為(但不限於)鎘鹽、含鹵素化合物、重氮酮化合物、碲化合物、磺酸鹽(酯)化合物及其它者。

鎘鹽之實例包括(但不限於)碘鎘鹽、銻鹽(包括四氫噻吩鹽)、磷鹽、重氮鎘鹽及吡錠鹽。

含鹵素化合物之實例包括(但不限於)含鹵烷基(mahaloalkyl)之烴化合物、含鹵烷基之雜環化合物及其它者。

重氮酮化合物之實例包括(但不限於)1,3-二酮-2-重氮化合物、重氮苯醌化合物、重氮萘醌化合物及其它者。

碲化合物之實例包括(但不限於) β -酮碲、 β -磺醯碲、此等化合物之 α -重氮化合物其他者。

磺酸鹽(酯)化合物之實例包括(但不限於)烷基磺酸鹽(酯)、烷基醯亞胺磺酸鹽(酯)、鹵烷基磺酸鹽(酯)、芳基磺酸鹽(酯)、亞胺基磺酸鹽(酯)及其它者。

光酸產生劑(C)可單獨使用，或二或多種組合使用。較佳光酸產生劑為磺化鹽，特別為具有全氟化甲基化物陰離子之磺化鹽。以100份重量(B)計，光阻組合物中(C)之量一般在0.1至8份重量之範圍內，或2至5份重量。

組合物中的組分(D)為有機溶劑。溶劑之選擇受很多因素支配，如氫矽倍半氧烷樹脂、含酸可離解基團之化合物和光酸產生劑之溶解性和溶混性、塗覆方法和安全及環境

法規。一般溶劑包括含醚、酯、羥基和酮之化合物及其混合物。溶劑之實例包括(但不限於)環戊酮、環己酮、乳酸酯(如，乳酸乙酯)、烷二醇烷基醚(如，乙二醇甲基醚)、二烷二醇二烷基醚(如，二乙二醇二甲基醚)、烷二醇烷基醚酯(如，丙二醇甲基醚乙酸酯)、烷二醇醚酯(如，乙二醇醚乙酸酯)、烷二醇單烷基醚(如，乙二醇單甲醚)、乙酸丁酯、2-乙氧基乙醇和3-乙氧基丙酸乙酯。矽倍半氧烷樹脂所用的溶劑一般包括(但不限於)環戊酮(CP)、丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、甲基異丁基酮(MIBK)、甲基乙基酮(MEK)、3-乙氧基丙酸乙酯、2-庚酮或甲基正戊基酮(MAK)及/或其任何混合物。

溶劑之量一般以全部組合物(即，(A)、(B)、(C)、(D)和(E))之10至95重量%存在，或80至95重量%。

可視需要在光阻組合物中使用添加劑(E)。例如，如果光阻劑為正性光阻劑，則該光阻組合物可尤其包括酸擴散控制劑、界面活性劑、溶解抑制劑、交聯劑、敏化劑、暈光抑制劑、黏著促進劑、儲存穩定劑、防泡劑、塗覆助劑、增塑劑。所有添加劑之總和(不包括光酸產生劑)一般包括小於在光阻組合物中所包含固體之20%，或小於5%。

本發明之另一具體實施例為一種在基材上產生光阻劑圖像之方法。該方法包括步驟：(a)用含本發明之光阻組合物之薄膜塗覆基材；(b)使該薄膜以圖像方式曝露於輻射，以產生經曝光之薄膜；和(c)使經曝光之薄膜顯影，以產生圖像。

步驟(a)包括用含光阻組合物之光阻薄膜塗覆基材。適合基材為陶瓷、金屬或半導體，較佳基材含矽，例如，包括二氧化矽、氮化矽、氧氮化矽、碳化矽和氧碳化矽。基材可在光阻組合物沈積之前用或不用有機或防反應襯層塗覆。或者，可利用雙層基材，其中本發明之光阻組合物在雙層基材頂上形成上部光阻劑層(即，成像層)，且雙層基材由基層和位於該上部光阻劑層和基層間之襯層所組成。雙層基材之基層由適合基材所組成，而雙層基材之襯層由在成像波長高度吸收且與成像層相容之材料所組成。習知襯層包括經交聯的聚(4-羥基苯乙烯)、聚酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、經氟化聚合物、環-烯烴聚合物及包括重氮萘醌(DNQ)/線型酚醛清漆(novolak)光阻劑材料之類似者。

經塗覆或未經塗覆、單或雙層基材之表面一般在光阻劑薄膜於其上沈積之前由標準步驟清洗。光阻薄膜可用此技藝上已知的技術塗覆於基材上，如旋塗或噴塗或刮刀塗覆。在光阻劑薄膜曝露於輻射前，光阻薄膜一般藉由加熱到在30至200°C範圍之溫度歷經典型在約1.0分鐘級之短時間(例如，20至90秒)而乾燥。所得經乾燥薄膜具有0.01至5.0微米之厚度，或0.02至2.5微米，或0.05至1.0微米，或0.10至0.20微米。

光阻薄膜然後(b)以圖像方式曝露於輻射，即，UV、X-射線、電子束、EUV或類似者。一般使用具有157奈米至365奈米波長之紫外輻射，或使用具有157奈米或193奈米

波長之紫外輻射。適合輻射源包括汞、汞/氬和氬燈。較佳輻射源為KrF受激准分子雷射或F₂受激准分子雷射。在使用較低波長輻射時，例如，365奈米，建議將敏化劑加到光阻組合物，以增強輻射吸收。光阻組合物完全曝光一般用小於100毫焦/釐米²之輻射達到，或利用小於50毫焦/釐米²之輻射。

在曝露於輻射時，輻射藉由光阻組合物中的酸產生劑吸收，以產生自由酸。在光阻組合物為正性光阻劑時，自由酸在加熱時導致光阻組合物中存在的酸可離解基團分裂。在光阻組合物為負性光阻劑時，自由酸導致交聯劑與矽倍半氧烷樹脂反應，由此形成經曝光光阻劑之不可溶區域。在光阻組合物已曝露於輻射後，一般將光阻組合物加熱到在30至200°C範圍之溫度歷經在約1分鐘級之短時間。

經曝光薄膜(c)用適合顯影劑溶液顯影，以產生圖像。適合顯影劑溶液一般包含水性鹼溶液(較佳為無金屬離子之水性鹼溶液)和選用的有機溶劑。熟諳此藝者應能夠選擇適當顯影劑溶液。標準工業顯影劑溶液包含多種鹼，如四甲基銨氫氧化物(TMAH)、膽鹼、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸(metasilicate)鈉、氨水、乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、乙基二甲基胺、三乙醇胺、吡咯、哌啶、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一碳烯及1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-5-壬烯。在正性光阻劑應用中，光阻劑之經曝光區域將可溶，留下未曝光區域。在負性光阻劑中相反，即，未經曝光區域對顯影

劑可溶，而經曝光區域保留。在經曝光薄膜已顯影後，保留的光阻劑薄膜("圖案")一般用水洗，以移除任何殘餘顯影劑溶液。

然後可使圖案轉移到下面基材。在經塗覆或雙層光阻劑中，這將包括使圖案通過可存在的塗層或通過襯層轉移到基層上。在單層光阻劑中，直接轉移到基材。圖案一般藉由用反應性離子蝕刻而轉移，如氧、電漿及/或氧/二氧化硫電漿。適合電漿工具包括(但不限於)電子迴旋加速器共振(ECR)、螺旋波(helicon)、誘導耦合電漿、(ICP)及傳輸耦合電漿(TCP)系統。蝕刻技術在此技藝上為吾等所熟悉，熟諳此藝者將熟悉各種市售蝕刻設備。

因此，可用本發明之光阻組合物產生圖案化材料層結構，如金屬佈線、接觸孔或通路、絕緣區段(例如，鑲嵌渠溝或淺渠溝隔離)、電容器結構所用之渠溝等，這可用於設計積體電路裝置。此等製造元件之方法在此技藝上已知。

提出以下實例用於進一步說明本發明，但不應解釋為限制本發明。雖然已努力保證關於數字之精確性，但應考慮一些誤差及可能的偏差。除非另外指明，百分比通常以重量計，溫度為 $^{\circ}\text{C}$ ，壓力為大氣壓。所用的所有化學品通過商品供應商獲得或具有發明者最佳知識特徵的已知結構合成。所有 NMR(^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si) 數據均對 Varian Mercury 300 或 Mercury 400 波譜儀獲取。

【實施方式】

實例

實例 1：氫矽倍半氧烷樹脂(HSQ)合成

將 1000 克 甲苯磺酸單水化物 (TSAM) 溶液 (藉由用濃 H_2SO_4 和 煙化 (fume) SO_3 在 60°C 使 甲苯磺化而製備) 加入 燒瓶。利用 一致劇烈攪拌，將於 50 克 甲苯中的 10 克 (0.075 莫耳) 三氯矽烷滴加入 燒瓶。加入後，用 去離子 (DI) 水清洗 混合物至少 3 次，並 收集有機相。然後在 減壓下用 旋轉式蒸發器 解吸 溶劑，以 得到 氫矽倍半氧烷樹脂。將 白色固體進一步在 環境溫度於 真空烘箱中 乾燥過夜。

實例 2：用 BPO 合成 聚(甲基丙烯酸第三丁酯)(PTBMA)

將 270 克 甲苯、38 克 甲基丙烯酸第三丁酯和 0.93 克 苯甲醯基過氧化物 (BPO) 加入 燒瓶。將 混合物攪拌並 加熱到 回流。回流 36 小時後，用 旋轉式蒸發器 移除 溶劑，固體進一步在 真空烘箱中於 40°C 乾燥過夜。以 70% 產率獲得 具有 8,900 之 M_w 之 白色樹脂。

實例 3：用 AIBN 合成 聚(甲基丙烯酸第三丁酯)(PTBMA)

將 28 克 四氫呋喃 (THF)、28.4 克 甲基丙烯酸第三丁酯和 0.42 克 2,2'-偶氮雙異丁腈 (AIBN) 加入 燒瓶。將 混合物攪拌並 加熱到 回流。回流 12 小時後，將 黏性固體產物 溶於 60 克 THF。在 旋轉式蒸發器中 移除 溶劑，固體進一步在 真空烘箱中於 40°C 乾燥過夜。以 92% 產率獲得 具有 54,800 之 M_w 之 白色樹脂。

實例 4：合成 聚(第三丁氧羰基降冰片基矽倍半氧烷) (PTBNBSQ)

將300克甲苯、120克乙二醇二甲基醚(EGDME)、32.4克水及0.70克二乙胺(DEA)加入燒瓶。將混合物攪拌並冷卻到 -10°C ，而後經2小時時間加入65.9克5-(2-第三丁氧羰基)降冰片基三氯矽烷(TBNBTCS)和160克甲苯之混合物。在全部TBNBTCS加入後，在室溫攪拌溶液2小時。將溶液用乙酸中和，並用去離子(DI)水清洗數次。收集有機相。然後將0.91克五水化氫氧化四甲銨(TMAHPH)加入有機相，並將混合物攪拌及加熱到回流歷12小時。將溶液冷卻，並用1克乙酸中和，用DI水清洗數次。用旋轉式蒸發器移除溶劑，固體進一步在真空中於 80°C 乾燥過夜。以95%產率獲得白色固體樹脂。Si²⁹ NMR顯示產物含約10莫耳%矽醇。

實例5：合成聚(第三丁氧羰基降冰片基矽倍半氧烷)(t-BENBSQ)

將326克甲苯、259克水、326克乙二醇二甲基醚(EGDME)及184克二乙胺加入反應器。將混合物冷卻到 0°C 以下。在攪拌同時，在約2小時內將在474克甲苯中的237克5-(2-第三丁氧羰基)降冰片基三氯矽烷(TBNBTCS)之溶液加入以上冷卻混合物。在加入完成後，使混合物在約1小時內升至室溫，並在此溫度保持2小時。然後將23.7克乙酸加入混合物，以中和剩餘鹼。隨後，移除下面的水性層，並用去離子水清洗有機層(3×180毫升)。將經清洗的有機溶液轉移到燒瓶。加入7.6克五水化氫氧化四甲銨(TMAHPH)水性溶液(TMAHPH(3.8克)/H₂O(3.8克))。在2小

時內將溶液加熱到105°C。在其進一步回流12小時後，使溶液冷卻到室溫。然後將12克乙酸加入溶液。溶液用去離子水清洗(3×120毫升)。藉由旋轉式蒸發自有機溶液移除溶劑，產物在真空烘箱中於80°C乾燥過夜。29Si NMR顯示產物含小於2莫耳%殘餘矽醇。

實例6：合成聚(甲基-共-第三丁氧羰基降冰片基)矽倍半氧烷

將100克甲苯、30克乙二醇二甲基醚(EGDME)、22.5克水及16.38克二乙胺(DEA)加入燒瓶。將混合物攪拌並冷卻到-10°C，而後經2小時時間加入17克5-(2-第三丁氧羰基)降冰片基三氯矽烷((TBNBTCS))、1.86克甲基三氯矽烷(MTCS)和55克甲苯之混合物。在加入完成後，在室溫攪拌溶液2小時。將溶液用乙酸中和，並用去離子(DI)水清洗數次。收集有機相。然後將0.29克五水化氫氧化四甲銨加入有機相，將混合物攪拌並加熱到回流歷12小時。將溶液冷卻，並用1克乙酸中和，並且用DI水清洗數次。用旋轉式蒸發器移除溶劑，固體進一步在真空烘箱中於80°C乾燥過夜。以96%產率獲得白色固體樹脂。

實例7：HSQ和PTBMA之摻合物

將1.04克在實例1中製備的氫矽倍半氧烷聚合物和1.2克在實例2中製備的PTBMA之摻合物溶於20.2克丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)。將溶液通過0.1微米注射濾器過濾，然後旋塗於4英寸矽晶圓上。將經塗覆的晶圓在130°C烘焙60秒。在130°C熱板烘焙90秒之前，檢驗具有薄膜之Si晶

圓之薄化 (thinning)，並用 0.263 N 氫氧化四甲銨 (TMAH)(MF CD26，自悉普利(Shipley))顯影30秒。測量在 TMAH薄化試驗前後薄膜之厚度。對該摻合物調配物獲得 97%以上之薄膜保留。使以 PAG調配的該摻合物之薄膜曝露於 UV光數秒，在 110°C 曝光後烘焙 60秒，而後在 0.263 N 氫氧化四甲銨 (TMAH)(MF CD26，自悉普利)中顯影，這導致薄膜完全移除。

實例 8：HSQ和 PTBMA之摻合物

將 1.04克在實例 1中製備的氫矽倍半氧烷聚合物和 1.2克在實例 3中製備的 PTBMA之摻合物溶於 20.2克丙二醇甲基醚乙酸酯 (PGMEA)。將溶液通過 0.1微米注射濾器過濾，然後旋塗於 4英寸矽晶圓上。將經塗覆的晶圓在 130°C 烘焙 60秒。在 130°C 熱板烘焙 90秒之前，將具有薄膜之 Si晶圓用 0.263 N 氫氧化四甲銨 (TMAH)(MF CD26，自悉普利)顯影 30秒。測量在 TMAH薄化試驗前後薄膜之厚度。對該摻合物調配物獲得 98%以上之薄膜保留。使以 PAG調配的該摻合物之薄膜曝露於 UV光數秒，在 110°C 曝光後烘焙 60秒，而後在 0.263 N 氫氧化四甲銨 (TMAH)(MF CD26，自悉普利)中顯影，這導致薄膜完全移除。

實例 9：HSQ和聚(第三丁氧羰基降冰片基矽倍半氧烷)(t-BENBSQ)之摻合物

將在實例 1中製備的氫矽倍半氧烷聚合物和在實例 4中製備的聚(第三丁氧羰基降冰片基矽倍半氧烷)(t-BENBSQ)之摻合物在 PGMEA中調配。將溶液通過 0.1微米注射濾器過

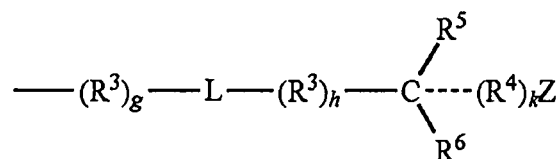
濾，然後旋塗於4英寸矽晶圓上。將經塗覆的晶圓在130°C 烘焙60秒。在130°C 熱板烘焙90秒之前，將具有薄膜之Si晶圓用0.263 N氫氧化四甲銨(TMAH)(MF CD26，自悉普利)顯影30秒。測量在TMAH薄化試驗前後薄膜之厚度。對該摻合物調配物獲得98%以上之薄膜保留。使以PAG調配的該摻合物之薄膜曝露於UV光數秒，在110°C 曝光後烘焙60秒，而後在0.263 N氫氧化四甲銨(TMAH)(MF CD26，自悉普利)中顯影，這導致薄膜完成移除。

實例10：HSQ和聚(甲基-共-第三丁氧羰基降冰片基)矽倍半氧烷)之摻合物

將在實例1中製備的氫矽倍半氧烷聚合物和在實例6中製備的聚(甲基-共-第三丁基降冰片烯酯)矽倍半氧烷(T(Me)T(B))之摻合物在PGMEA中調配。將溶液通過0.1微米注射濾器過濾，然後旋塗於4英寸矽晶圓上。將經塗覆的晶圓在130°C 烘焙60秒。在130°C 熱板烘焙90秒之前，將具有薄膜之Si晶圓用0.263 N氫氧化四甲銨(TMAH)(MF CD26，自悉普利)顯影30秒。測量在TMAH薄化試驗前後薄膜之厚度。對該摻合物調配物獲得98%以上之薄膜保留。使以PAG調配的該摻合物之薄膜曝露於UV光數秒，在110°C 曝光後烘焙60秒，而後在0.263 N氫氧化四甲銨(TMAH)(MF CD26，自悉普利)中顯影，這導致薄膜完全移除。

十、申請專利範圍：

1. 一種光阻組合物，其係由(A)氫矽倍半氧烷樹脂，其具有式 $(\text{HSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_w(\text{HSi}(\text{OR}^1)\text{O}_{2/2})_x(\text{HSiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ ，其中 R^1 為線性或分支 C_1 至 C_6 烷基或烷氧基， $w=0$ 至 1 ， $x=0$ 至 1 ， y 為 >0 至 1 ， z 為 0 至 1 ，且 $w+x+y+z \approx 1$ ，(B)含酸可離解基團之化合物，(C)光酸產生劑，及(D)有機溶劑，及視需要(E)添加劑所組成。
2. 如請求項1之光阻組合物，其中該氫矽倍半氧烷樹脂具有 $1,000$ 至 $50,000$ 之分子量。
3. 如請求項1之光阻組合物，其中(B)中之酸可離解基團具有下式：



其中各 R^3 獨立為連接基團；

R^4 為第二連接基團；

L係選自由具有 1 至 10 個碳原子之線性或分支伸烷基、具有 2 至 20 個碳原子之伸氟烷基、經取代和未經取代的伸芳基、經取代和未經取代的伸環烷基及經取代和未經取代的伸烷芳基所組成之群組；

R^5 為氫、線性或分支烷基或氟烷基；

R^6 為烷基或氟烷基；

Z為酸可分裂基團；

g可具有 0 或 1 之數值；

h可具有 0 或 1 之數值；且

k可具有0或1之數值。

4. 如請求項3之光阻組合物，其中Z係選自-OH、-COOH、式-COOR⁷之酯、式-OCOOR⁸之碳酸酯、式-OR⁹之醚，其中R⁷、R⁸和R⁹係經選擇以使Z可酸分裂。
5. 如請求項3之光阻組合物，其中Z為式-COOR⁷之酯，且R⁷為三級烷基。
6. 如請求項1之光阻組合物，其中(B)為聚(甲基丙烯第三丁酯)。
7. 如請求項1之光阻組合物，其中(B)為聚(第三丁氧羰基降冰片基矽倍半氧烷)。
8. 如請求項1之光阻組合物，其中(B)為聚(甲基-共-第三丁氧羰基降冰片基)矽倍半氧烷。
9. 如請求項1之光阻組合物，其中(B)係以100份重量(A)計在20至50份重量範圍之量存在。
10. 如請求項1之光阻組合物，其中(C)係選自鎘鹽、含鹵素化合物、重氮酮化合物、碲化合物、磺酸鹽(酯)化合物。
11. 如請求項10之光阻組合物，其中該酸產生劑為磺酸鹽(酯)化合物。
12. 如請求項1之光阻組合物，其中該光酸產生劑係以100份重量(B)計在2至5份重量範圍之量存在。
13. 如請求項1之光阻組合物，其中額外存在至少一種選自酸擴散控制劑、界面活性劑、溶解抑制劑、交聯劑、敏化劑、暈光抑制劑、黏著促進劑、儲存穩定劑、防泡

劑、塗覆助劑及增塑劑之(E)添加劑。

14. 如請求項13之光阻組合物，其中(E)係以固體計在小於20重量%之量存在。
15. 如請求項1之光阻組合物，其中(D)係選自含醚、酯、羥基和酮之化合物。
16. 如請求項15之光阻組合物，其中(D)係以全部光阻組合物之重量計在80至90重量%之量存在。
17. 一種在基材上產生光阻圖像之方法，其包括
 - (a)用含如請求項1之光阻組合物之薄膜塗覆基材；
 - (b)使該薄膜以圖像方式曝露於輻射，以產生經曝光之薄膜；及
 - (c)使該經曝光之薄膜顯影，以產生圖像。
18. 如請求項17之方法，其中該薄膜係藉由旋塗塗覆於該基材上。
19. 如請求項17之方法，其中該薄膜係於曝露於該輻射前乾燥。
20. 如請求項17之方法，其中該經曝光之薄膜具有0.01至5微米之厚度。
21. 如請求項17之方法，其中該輻射係選自紫外線(UV)、X-射線、電子束及極紫外線(EUV)。
22. 如請求項17之方法，其中該輻射具有在157奈米至365奈米範圍之波長。
23. 如請求項17之方法，其中該輻射具有在157奈米至193奈米範圍之波長。

24. 如請求項17之方法，其中該經曝光之薄膜係於顯影前以30°C至200°C之溫度加熱。
25. 如請求項17之方法，其中該經曝光之薄膜係藉由使該經曝光之薄膜與水性鹼溶液接觸而顯影。