

發明專利說明書

200417818

(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：92/27441

※申請日期：92-10-03

※IPC 分類：G03F7/039

壹、發明名稱：(中文/英文)

具羥基化光酸可解離基團之光阻劑

PHOTORESISTS WITH HYDROXYLATED,
PHOTOACID-CLEAVABLE GROUPS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MIRIAM D. MECONNAHEY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號

1007 MARKET STREET WILMINGTON, DELAWARE 19898,
U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 威廉 布朗 法漢
WILLIAM BROWN FARNHAM
2. 安德魯 E. 費靈
ANDREW E. FEIRING
3. 法蘭克 L. 夏德, 三世
FRANK L. SCHADT, III
4. 邱偉明
WEIMING QIU

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國德來懷州赫金森市杜伯利路 123 號
123 DEWBERRY DRIVE, HOCKESSIN, DELAWARE 19707,
U.S.A.
2. 美國德來懷州威明頓市巴克脊路 7 號
7 BUCKRIDGE DRIVE, WILMINGTON, DELAWARE 19807,
U.S.A.
3. 美國德來懷州威明頓市德來懷大道 2407 號
2407 DELAWARE AVENUE, WILMINGTON, DELAWARE
19806, U.S.A.
4. 美國德來懷州威明頓市查爾斯頓路 303 號
303 CHARLESTON DRIVE, WILMINGTON, DELAWARE
19808, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

- 1.2.3.4.均美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2002 年 10 月 03 日；60/415,855
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002 年 10 月 03 日；60/415,855
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於半導體元件製造中所影像化之光阻劑(正型及/或負型)的光影像化及用途。本發明也關於新穎含羥基酯之聚合組合物，其可用於阻劑及可能於許多其他應用中作為樹脂主劑。

【先前技術】

聚合物可用作影像化及感光系統之組份，特別是用於光成像系統如這些L. F. Thompson, C. G. Willson及M. J. Bowden於1994年位於華盛頓特區的美國化學協會所發行第2版之微影蝕刻技術之介紹中所描述的系統中。在此類系統中，紫外(UV)光或其他電磁輻射係打在含有光活性組份之材料上以引發該材料之物理或化學變化。因此產生有用或潛在影像，其可被加工形成對半導體元件製造有用的影像。

雖然聚合物本身可能是光活性的，一般感光組合物除了聚合物以外，還包含一或多種光活性組份。在電磁輻射(如UV光)下曝光後，光活性組份係如Thompson等人於前發表的論文中所描述般改變流變狀態、溶解度、表面特色、折射率、顏色、電磁特色或感光組合物之其他此類物理或化學特色。

對於半導體元件中影像化次微米級之極細微特徵，需要遠或極紫外光(UV)之電磁輻射。正型阻劑一般係用於半導體製造中。利用酚醛清漆聚合物及重氮萘醌作為溶劑抑制劑以365毫微米(I-線)之UV進行微影蝕刻是目前已建立的

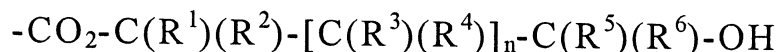
晶技術，其解析度極限為約0.35-0.30微米。利用對-羥基苯乙烯聚合物以248毫微米之遠UV進行微影蝕刻是已知技術並具有0.35-0.18微米之解度極限。由於隨波長的降低而逐漸降低解析度極限(即193毫微米影像化之解析度極限為0.18-0.065微米)，這是未來在極短波長下進行光微影蝕刻的推動力。利用193毫微米曝光波長(獲自氬氟(ArF)準分子雷射)之光微影蝕刻術是領導未來利用0.18微米及0.13微米設計準則之微電子製造技術之一。利用157毫微米曝光波長(利用F₂雷射源所獲得)之光微影蝕刻術可用於未來利用0.100微米或更小設計準則之微電子製造中。傳統近-UV及遠-UV有機光阻劑於193毫微米或更短波長下之不透明度阻礙了其在這些波長下於單層電路中之用途。

因此持續對於193及157毫微米下具有較佳性能之光阻劑有需求。

【發明內容】

本發明係關於包含特定羥基酯官能基之聚合物及光阻劑。特別地，本發明係關於一種光阻劑，其包含：

a) 經至少一下式羥基酯官能基官能化之聚合物：



其中

$n=0、1、2、3、4$ 或5；

$\text{R}^1, \text{R}^2=\text{C}_1-\text{C}_6$ 烷基、經醚氧取代之 C_1-C_6 烷基；或 R^1 與 R^2 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環、條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

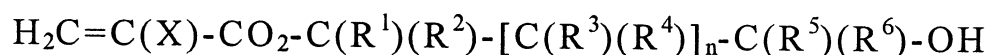
R^3 , $R^4=H$ 、 C_1-C_6 烷基、經醚氧取代之 C_1-C_6 烷基；或
 R^3 與 R^4 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環；

R^5 , $R^6=H$ 、 C_1-C_6 烷基或經醚氧取代之 C_1-C_6 烷基；或
 R^5 與 R^6 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環或 R^1 與
 R^5 與 $-[C(R^3)(R^4)]_n$ 一起形成4-至8-員環；條件為連接至
 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；及

b) 一光活性組份。

本發明也關於一種光阻劑，其包含

a) 一聚合物，其包含至少一個衍生自下式之重覆單元



其中 $X=H$ 、 C_1-C_6 烷基、 F 或經 F 取代之 C_1-C_6 烷基；

$n=0$ 、 1 、 2 、 3 、 4 或 5 ；

R^1 , $R^2=C_1-C_6$ 烷基、經醚氧取代之 C_1-C_6 烷基；或 R^1 與
 R^2 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環，條件為連
接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

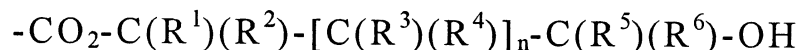
R^3 , $R^4=H$ 、 C_1-C_6 烷基、經醚氧取代之 C_1-C_6 烷基；或
 R^3 與 R^4 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環；

R^5 , $R^6=H$ 、 C_1-C_6 烷基或經醚氧取代之 C_1-C_6 烷基；或
 R^5 與 R^6 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環；或 R^1
與 R^5 與 $-[C(R^3)(R^4)]_n$ 一起形成4-至8-員環，條件為連接
至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；及

b) 一光活性組份。

本發明也關於一種光阻劑，其包含

a) 重覆單元，其包含至少一個下式官能基



其中

$n=0$ 、 1 、 2 、 3 、 4 或 5 ；

R^1 ， $\text{R}^2=\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^1 與 R^2 一起形成視情況經醚氧取代之 $3\text{-至}8\text{-員環}$ ，條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

R^3 ， $\text{R}^4=\text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^3 與 R^4 一起形成視情況經醚氧取代之 $3\text{-至}8\text{-員環}$ ；

R^5 ， $\text{R}^6=\text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^5 與 R^6 一起形成視情況經醚氧取代之 $3\text{-至}8\text{-員環}$ ；或 R^1 與 R^5 與 $-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_n-$ 一起形成 $4\text{-至}8\text{-員環}$ ，條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

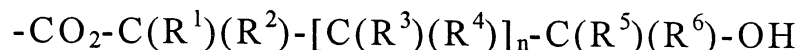
b) 一衍生自多環乙烯系不飽和化合物之重覆單元；及

c) 一衍生自乙烯系不飽和化合物之重複單位，其中該乙烯系不飽和化合物包含至少一個共價連接至乙烯系不飽和碳原子之氟原子。

本發明也關於光阻劑，其包含

a) 一聚合物，其包含

i) 經至少一下式羥基酯官能基官能化之重複單位：



其中

$n=0$ 、 1 、 2 、 3 、 4 或 5 ；

R^1 ， $\text{R}^2=\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^1

與 R^2 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環，條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

R^3 ， R^4 =H、 C_1 - C_6 烷基、經醚氧取代之 C_1 - C_6 烷基；
或 R^3 與 R^4 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環；

R^5 ， R^6 =H、 C_1 - C_6 烷基或經醚氧取代之 C_1 - C_6 烷基；
或 R^5 與 R^6 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環；或 R^1 與 R^5 與 $-[C(R^3)(R^4)]_n-$ 一起形成4-至8-員環，
條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

ii) 一衍生自至一多環乙烯系不飽和化合物之重覆單元；及

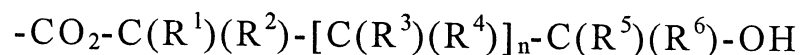
iii) 一衍生自至少一乙烯系不飽和化合物之重覆單元，其中該乙烯系不飽和化合物包含至少一個共價連接至乙烯系不飽和碳原子之氟原子；及

b) 一光活性組份。

在另一個具體實施例中，本發明是一種在基板上製備光阻劑影像之方法，其依序包括：

(W)以光阻劑組合物塗佈基板，其中該光阻劑組合物包含：

a) 經至少一下式羥基酯官能基官能化之聚合物：



其中

$n=0$ 、1、2、3、4或5；

R^1 ， R^2 = C_1 - C_6 烷基、經醚氧取代之 C_1 - C_6 烷基；或 R^1 與 R^2 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環，條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

R^3 , R^4 =H、 C_1 - C_6 烷基、經醚氧取代之 C_1 - C_6 烷基；或
 R^3 與 R^4 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環；

R^5 , R^6 =H、 C_1 - C_6 烷基或經醚氧取代之 C_1 - C_6 烷基；或
 R^5 與 R^6 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環；或 R^1
 與 R^5 與 $-[C(R^3)(R^4)]_n-$ 一起形成4-至8-員環，條件為連接
 至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

b) 至少一光活性組份；及

c) 一溶劑；

(X)乾燥已塗佈光阻劑組合物以實質上除去溶劑，因此在基
 板上形成光阻劑層；

(Y)影像轉移地暴光光阻劑層以形成成像及非成像區；並

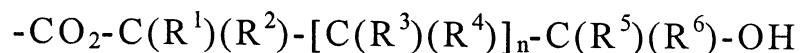
(Z)顯影具有成像及非成像區之已曝光光阻劑層以在基板
 上形成浮雕影像。

本發明也關於一種已塗佈基板，其包含

a) 一基板；及

b) 一光阻劑組合物，其包含

i) 經至少一下式羥基酯官能基官能化之聚合物：



其中

$n=0$ 、1、2、3、4或5；

R^1 , R^2 = C_1 - C_6 烷基、經醚氧取代之 C_1 - C_6 烷基；或 R^1
 與 R^2 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環，條件
 為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

R^3 , R^4 =H、 C_1 - C_6 烷基、經醚氧取代之 C_1 - C_6 烷基；

或 R^3 與 R^4 一起形成視情況經醚氧取代之 3-至 8-員環；

R^5 、 R^6 =H、 C_1 - C_6 烷基或經醚氧取代之 C_1 - C_6 烷基；

或 R^5 與 R^6 一起形成視情況經醚氧取代之 3-至 8-員

環；或 R^1 與 R^5 與 $-[C(R^3)(R^4)]_n-$ 一起形成 4-至 8-員環，

條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；及

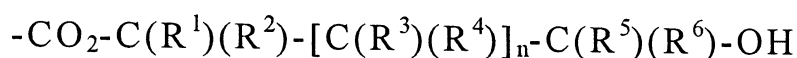
ii) 一光活性組份。

顯像步驟(Z)可為負型或正型。

本發明光阻劑組合物具有平衡特別良好之所需性質，包括對極、遠及近可見光有高穿透度、高耐電漿蝕刻性及所投射適合利用 0.18 及 0.13 微米和更小設計準則之微電子元件製造的高解析特徵。本發明光阻劑組合物特別在 193 及 157 毫微米具有良好光學穿透性。本發明新穎共聚物也具有良好性質，包括預期在 193 及 157 毫微米和其他 UV 波長之高穿透性。

本發明提供經至少一羥基酯官能基官能化之聚合物或共聚物，其中該羥基酯可作為受保護酸基。本發明聚合物及共聚物可作為 193 及 157 毫微米之光阻劑組份。此類受保護酸基可藉光活性化合物(PAC)光解所產生之酸或鹼的催化產親水性酸基，而該親水性酸基可顯影阻劑塗層，特別是在水性條件下。

本發明羥基酯官能基具有下式



其中

$n=0$ 、1、2、3、4 或 5；

R^1 , $R^2 = C_1-C_6$ 烷基、經醚氧取代之 C_1-C_6 烷基；或 R^1 與 R^2 一起形成視情況經醚氧取代之 3-至 8-員環，條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

R^3 , $R^4 = H$ 、 C_1-C_6 烷基、經醚氧取代之 C_1-C_6 烷基；或 R^3 與 R^4 一起形成視情況經醚氧取代之 3-至 8-員環；

R^5 , $R^6 = H$ 、 C_1-C_6 烷基或經醚氧取代之 C_1-C_6 烷基；或 R^5 與 R^6 一起形成視情況經醚氧取代之 3-至 8-員環；或 R^1 與 R^5 與 $-[C(R^3)(R^4)]_n-$ 一起形成 4-至 8-員環，條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上。

在本發明較佳具體實施例中，

R^1 , $R^2 = C_1-C_6$ 烷基或 R^1 與 R^2 一起形成 5-或 6-員環，條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

R^3 , $R^4 = H$ 、 C_1-C_6 烷基或 R^3 與 R^4 一起形成 5-至 6-員環；

R^5 , $R^6 = H$ 、 C_1-C_6 烷基或 R^5 與 R^6 一起形成 5-至 6-員環；且 $n = 0$ 、1、2 或 3。

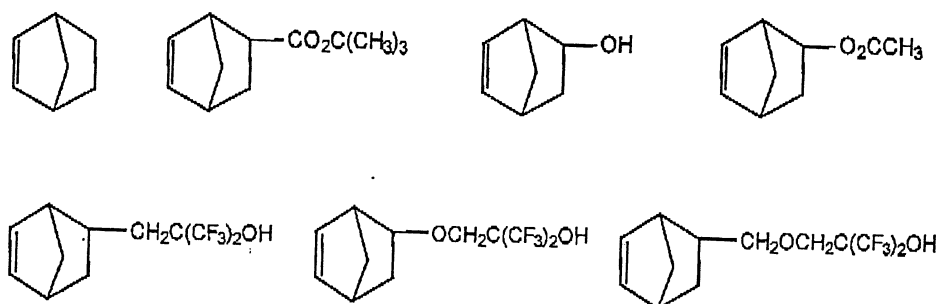
式 $-CO_2-C(R^1)(R^2)-[C(R^3)(R^4)]_n-C(R^5)(R^6)-OH$ 之羥基酯官能基可藉熟諳此技者已知數種方法中任一種摻入聚合物及共聚物中。例如，經酸官能化聚合物可與二元醇， $HO-C(R^1)(R^2)-[C(R^3)(R^4)]_n-C(R^5)(R^6)-OH$ 反應，獲得對應酯。

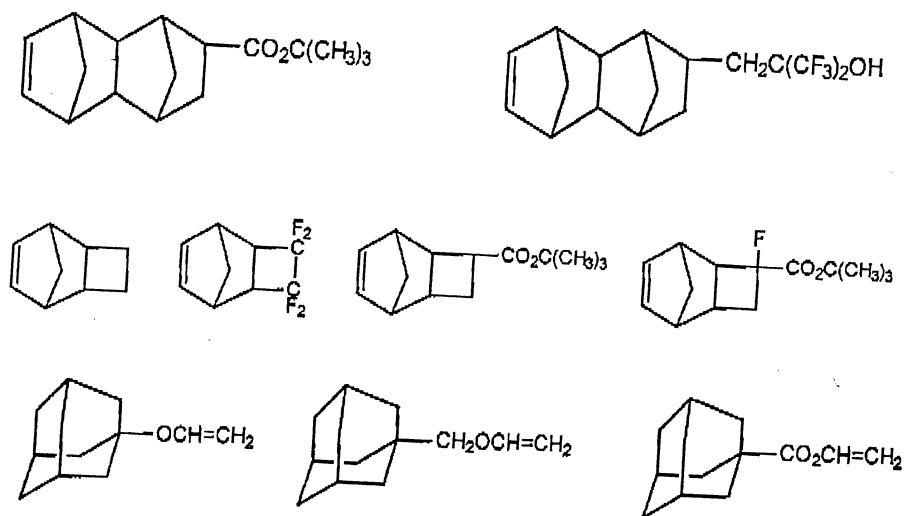
或者，將本發明羥基酯官能基入可與其他單體均聚合或聚合之乙烯系不飽和化合物以形成所需羥基酯官能化聚合物。例如，丙烯酸酯， $H_2C=C(H)-CO_2-C(R^1)(R^2)-[C(R^3)(R^4)]_n-C(R^5)(R^6)-OH$ 可與其他丙烯酸酯均聚合或共聚，形成丙烯酸酯聚合物或與其他單體，如苯乙烯系共聚合。

適合的丙烯酸共單體包括丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸第三丁酯、2-甲基-2-金剛基丙烯酸酯、2-甲基-2-降萘基丙烯酸酯、2-甲氧乙基丙烯酸酯、2-羥基乙基丙烯酸酯、2-氟乙基丙烯酸酯、丙烯酸環氧丙酯及2,2,2-三氟乙基丙烯酸酯以及對應甲基丙烯酸酯單體。此類丙烯酸酯以及甲基丙烯酸酯單體也可與其他乙烯系不飽和化合物如氟烯烴及多環烯烴聚合。

適合的羥基酯包括2-丙烯酸、2-羥基-1,1,2-三甲基丙酯 (PinAc) 及同系甲基丙烯酸酯單體 (PinMAc) 和 2,5-二甲基-2,5-己二醇之單丙烯酸酯及單甲基丙烯酸酯衍生物。適合的羥基酯也可由種類寬廣之脂族及環脂族酮，如環己酮、環戊酮及甲基乙基酮之還原二聚合產物製得。最佳係羥基酯為 PinAc。在本發明較佳具體實施例中，光阻劑組合物另包含衍生自至少一多環乙烯系不飽和化合物之重複單位。該乙烯系不飽和基可包含在多環部份內如降萘烯中或側接至多環部份如 1-金剛烷羧酸乙烯酯中。

適合用於本發明之多環乙烯系不飽和化合物包括，但不限於下面所示化合物：

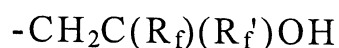




本發明光阻劑及共聚物也包含衍生自至少一具有氟醇或受保護氟醇之乙烯系不飽和化合物的重複單位，而此重複單位具有以氟醇官能基之一部分存在的氟烷基。這些氟烷基係表示成 R_f 與 R_f' ，其可為部分氟化烷基或完全氟化烷基（即全氟烷基）。廣泛地， R_f 與 R_f' 是具有1至10個碳原子之相同或不同的氟烷基或結合在一起形成 $(CF_2)_n$ ，其中 n 是2至10。（在最後一句中，“結合在一起”一詞係指 R_f 與 R_f' 不是分開、獨立的氟化烷基，而是他們一起形成一個環結構）。

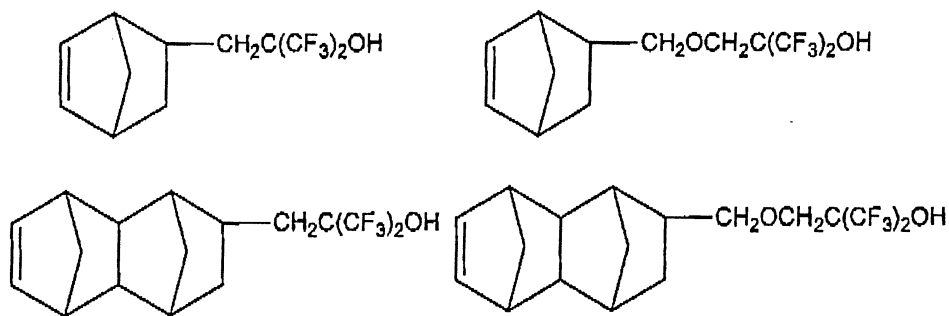
R_f 與 R_f' 可為部份氟化烷基而無限制，除了他們必須存在足夠的氟化度以賦予氟醇官能基之羥基(-OH)酸性，使羥基質子實質上可在鹼性媒介中，如水性氫氧化鈉溶液或四烷基氫氧化銨溶液)中被除去。較佳係有足夠氟取代基存在於氟醇官能基之氟化烷基中，使羥基的 pK_a 值為 $5 < pK_a < 11$ 。較佳係 R_f 與 R_f' 是具有1至5個碳原子之獨立全氟烷基，最佳係 R_f 與 R_f' 皆為三氟甲基(CF_3)。

適合的氟醇官能基具有下列結構：



其中 R_f 與 R_f' 是具有1至10個碳原子之相同或不同的氟烷基或結合在一起形成 $(CF_2)_n$ ，其中 n 是2至10。

一些本發明範圍內包含氟醇官能基之代表性共單體的說明性，但非限定實例係表示於下：



一些包含氟醇官能基之適合共單體也是多環化合物。

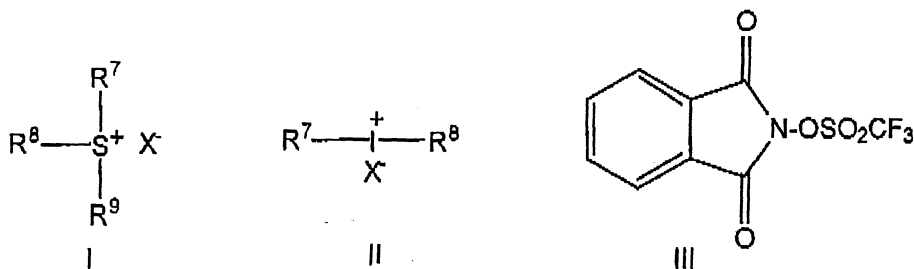
在本發明較佳具體實施例中，光阻劑包含衍生自至少一乙烯系不飽和化合物之重複單位，其中該乙烯系不飽和化合物包含至少一個氟原子共價連接至乙烯系不飽和和碳原子上。適合本發明之代表性乙烯系不飽和化合物包括，但不限於四氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、氟亞乙烯、氟乙烯、全氟-(2,2-二甲基-1,3-二噁唑)、全氟-(2-亞甲基-4-甲基-1,3-二噁烷)、 $CF_2=CFO(CF_2)_tCF=CF_2$ ，其中 t 是1或2，及 $R_fOCF=CF_2$ ，其中 R_f 是具有1至約10個碳原子之飽和氟烷基。較佳共單體為四氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯及 $R_fOCF=CF_2$ ，其中 R_f 是具有1至約10個碳原子之飽和氟烷基。更佳係四氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯及 $R_fOCF=CF_2$ ，其中 R_f 是具有1至約10個碳原子之飽和全氟烷基。

本發明光阻劑組合物係以其各項組份部份描述於下列各章節中。

光活性組份(PAC)

本發明光阻劑組合物包含至少一光活性組份(PAC)，其通常是一種在光化輻射下曝光後可提供酸或鹼之化合物。若在光化輻射下曝光後產生酸，PAC係稱為光酸產生劑(PAG)。若在光化輻射下曝光後產生鹼，PAC係稱為光鹼產生劑(PBG)。

適合本發明之光酸產生劑包括，但不限於1)鎢鹽(結構I)，2)碘鎢鹽(結構II)及3)氫氧氨酸酯，如結構III。



在結構I-II中， R^7 - R^9 是獨立地經取代或未經取代芳基或經取代或未經取代 C_1 - C_{20} 烷芳基(芳烷基)。代表性芳基包括，但不限於苯基及萘基。適合的取代基包括，但不限於羥基(-OH)及 C_1 - C_{20} 烷氧基(如 $C_{10}H_{21}O$)。結構I-II中之陰離子 X^- 可為，但不限於 SbF_6^- (六氟銻酸根)、 $CF_3SO_3^-$ (三氟甲基磺酸根=triflate)及 $C_4F_9SO_3^-$ (全氟丁基磺酸根)。

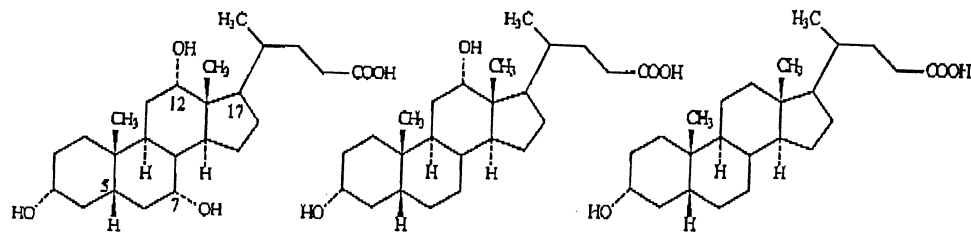
溶解抑制劑及添加劑

多種溶解抑制劑可用於本發明中。理想地，遠及極UV阻劑(如193毫微米阻劑)之溶解抑制劑(DI)應經過設計/選擇以滿足多項材料需求，包括溶解抑制作用、耐電漿蝕刻性

及含特定DI添加劑之阻劑組合物的黏著行為。部分溶解抑制化合物也可用於阻劑組合物中作為塑化劑。

多種膽汁鹽酯(如膽酸鹽酯)在本發明組合物中作為DI是特別有用的。膽汁鹽酯已知是由Reichmanis等人於1983年(E. Reichmanis等人, "取代基對2-硝基苯甲基酯深UV阻劑之感光性的作用", 電子化學協會期刊, 1983年, 第130卷, 1433-1437頁)開始用之有效的深UV阻劑溶解抑制劑。膽汁鹽酯是特別吸引人的DI選擇係基於數項原因, 包括其可取自天然來源, 其具有高脂環碳含量, 特別是其在電磁波譜之深及真空UV區是透明的(如一般其在193毫微米是高度透明的)。再者, 因為視羥基官能基及官能化而定, 膽汁鹽酯可被設計成具有範圍寬廣之疏水對親水的相容性, 故其也是吸引人的DI選擇。

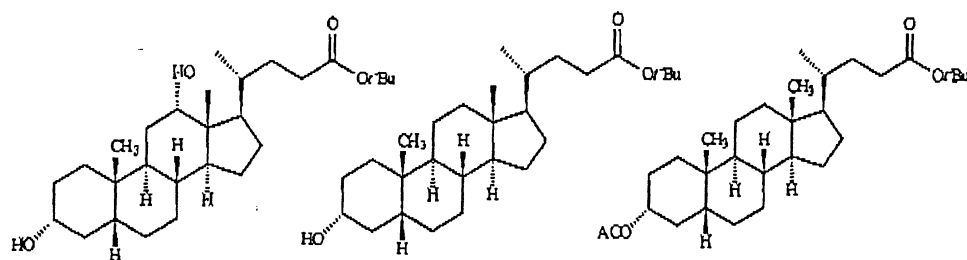
適合作為本發明添加劑及/或溶解抑制劑之代表性膽汁酸及膽汁酸衍生物包括, 但不限於這些如下所說明的: 膽酸(IV)、去氧膽酸(V)、石膽酸(VI)、第三丁基去氧膽酸(VII)、第三丁基石膽酸(VIII)及第三丁基-3- α -乙醯基石膽酸(IX)。在本發明中, 膽汁酸酯, 包括化合物VII-IX是較佳溶解抑制劑。



膽酸 IV

去氧膽酸 V

石膽酸 VI



第三丁基去氧膽酸 VII

第三丁基石膽酸 VIII

第三丁基-3- α -乙鹽基石膽酸 IX

其他類型之溶解抑制劑，如各種重氮萘醌(DNQ)及重氮豆香素(DC)可用於本發明一些應用中。重氮萘醌及重氮豆香素一般適合設計為高UV光波長(如365毫微米，或許在248毫微米)影像化之阻劑組合物中。一般不偏好將這些溶解抑制劑用於設計為以193毫微米或更短波長之UV光影像化的阻劑組合物中，因為這些化合物在此UV區有強烈吸收，而且其對大部分這些低UV波長之應用而言通常不夠透明。

負型光阻劑具體實施例之組份

本發明一些具體實施例是負型光阻劑。這些負型光阻劑包含至少一種黏合劑聚合物，其包含酸不安定基及至少一種提供光產生酸之光活性組份。阻劑之影像轉移曝光提供光產生酸，其可將酸不安定基轉換成極性官能度(如酯官能度(低極性)轉換成酸官能基(高極性))。然後在有機溶劑或臨界流體(具有中至低極性)中完成顯像，形成保留曝光區而除去未曝光區之負型系統。

多種不同的交聯劑可用於本發明負型組合物中作為必要或選用光活性組份。(交聯劑對包括交聯結果造成不溶於顯影劑溶液之具體實施例是必要的，但對包括曝光區形成極

性基的結果造成不溶於顯影劑溶液之較佳具體實施例是選用的，其中該形成極性基之已曝光區不溶於有機溶劑及其中/低極性之臨界流體中)。適合的交聯劑包括，但不限於各種雙-疊氮化物如4,4'-二疊氮二苯基醚及3,3'-二疊氮二苯基砜。較佳係含有交聯劑之負型阻劑組合物也包含適合的官能度(如不飽和C=C鍵)，其可與在UV光下曝光所產生之反應性物種(如氮烯)反應，產生不溶、分散或實質上膨潤於顯影劑溶液中交聯聚合物，因此賦予該組合物負型特色。

其他組份

本發明組合物可包含選用附加組份。可加入之附加組份實例包括，但不限於解析度增高劑、助黏劑、殘留減低劑、塗佈助劑、塑化劑及 T_g (玻璃轉變溫度)改良劑。

程序步驟

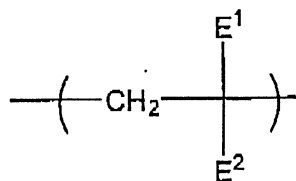
影像轉移曝光

本發明光阻劑組合物對電磁波譜之紫外光區，特別是對這些 ≤ 365 毫微米之波長感光。本發明阻劑組合物之影像轉移曝光可在許多不同的UV波長下完成，包括，但不限於365微米、248毫微米、193毫微米、157毫微米及更小波長。影像轉移曝光最好是以248毫微米、193毫微米、157毫微米或更小波長之紫外光完成，較佳係以193毫微米、157毫微米或更小波長之紫外光完成，最佳係以157毫微米或更小波長之紫外光完成。影像轉移曝光可利用雷射或同等元件以數位方式完成或利用光罩以非數位方式完成。適合本發明組合物數位影像化之雷射元件包括，但不限於UV輸出在193

毫微米之氬-氟準分子雷射、UV輸出在248毫微米之氬-氟準分子雷射及輸出在157毫微米之氟(F₂)雷射。因為如上所述般，使用小波長UV光進行影像轉移曝光相當於高解析度(低解析極限)，使用較小波長(如193毫微米或157毫微米或更小波長)一般係優於使用較長波長(如248毫微米或更長波長)。

顯影

本發明阻劑組合物必須包含足夠官能度以在UV光下影像轉移曝光後顯影。官能度最好是酸或受保護酸使水性顯影可利用鹼性顯影劑如氫氧化鈉溶液、氫氧化鉀溶液或氫氧化銨或經取代氫氧化銨溶液完成。本發明羧基酯基可用作受保護酸基。本發明阻劑組合物中部分共聚物另外包含至少一個具下列結構單位之含酸或含受保護酸單體：



其中E¹是H或C₁-C₁₂烷基、F或CF₃；E²是CO₂E³、SO₃E³或其他酸性官能基；E³是H或未經取代或經羧基取代之C₁-C₁₂烷基。烷基可包含1至12個碳原子，較佳係1至8個碳原子。使用上，水性加工性(水性顯影)較佳之含酸黏合劑聚合物是含羧酸共聚物。特定組合物之羧酸基含量可藉最佳化水性鹼性顯影劑中良好顯影所需量決定。

若聚合物有氟醇基存在，該氟醇基可包含保護基以保護此氟醇基使其以此受保護形態而不顯露其酸性。 α -烷氧烷醚基是氟醇較佳保護基以保持光阻劑組合物之高度穿透

性。所得受保護氟醇基具有下列結構：



在此受保護氟醇中， R_f 與 R_f' 係如上述般， R^{10} 是氫或具有1至10個碳原子之線性或分枝烷基。 α -烷氧烷醚基之說明性、但非限定實例是甲氧基甲基醚。具有此保護基之氟醇可由氟醇與氯甲基甲基醚反應獲得。

將水性可加工光阻劑塗佈或塗覆在基板上並在UV光下影像轉移曝光時，光阻劑組合物的顯影可能需要黏合劑材料應含足夠酸基(如羧酸基)及/或受保護酸基，其中該受保護酸基在曝光後至少部分去保護使光阻劑(或其他可光影像塗佈組合物)可在水性鹼性顯影劑中加工。在正型光阻劑層的例子中，顯影期間藉由水性鹼性液體如含0.262 N四甲基氫氧化銨之完全水溶液(在25°C下顯影通常少於或等於120秒)或1重量%碳酸鈉(在30°C之溫度下顯影通常少於或等於2分鐘)去除光阻劑層中已經UV輻射曝光之部分，但實質上將不影響未曝光部分。在負型光阻劑層的例子中，顯影期間利用臨界流體、有機溶劑或水性鹼性溶液可除去光阻劑層中未經UV輻射曝光的部分，但實質上將不影響已曝光部分。

如本文所用，臨界流體是一或多種加熱至近或超過其臨界溫度之溫度並壓縮至近或超過其臨界壓力之壓力的物質。在本發明中，臨界流體係至少處於比該流體臨界溫度低超過15°C之溫度及比該流體臨界壓力低超過5 atm之壓力。二氧化碳可用於本發明臨界流體中，包括用作顯影劑。

本發明中也可使用多種有機溶劑作為顯影劑。這些包括，但不限於鹵化溶劑及非鹵化溶劑。較佳係鹵化溶劑，以氟化溶劑為佳。

基板

本發明所用基板包括矽、氧化矽、氮化矽、氧氮化矽及多種其他半導體製造中所用材料。

辭彙表

分析/測量

bs	寬單線
δ	在所指溶劑中所量得之NMR化學偏移
g	克
NMR	核磁共振
^1H NMR	質子NMR
^{13}C NMR	碳-13 NMR
^{19}F NMR	氟-19 NMR
s	單線
sec	秒
m	多重線
mL	毫升
mm	釐米
T_g	玻璃轉變溫度
M_n	特定聚合物之數目平均分子量
M_w	特定聚合物之重量平均分子量
$P=M_w/M_n$	特定聚合物之多分散性

吸收係數	AC=A/b，其中A，吸收度 = $\text{Log}_{10}(1/T)$ 而b = 膜厚度，單位為微米，其中T = 如下所定義之穿透率
穿透率	穿透率，T=針特定波長 λ (如毫微米)所量得穿透樣品之發光功率相對於入射樣品之發光功率的比例
<u>化學藥品/單體</u>	
MAdA	2-甲基-2-金剛基丙烯酸酯(2-丙烯酸、2-甲基三環[3.3.1.1 ^{3,7}]癸-2-基酯)[CAS註冊編號249562-06-9] 加州Milpitas之OHKA America公司
MEK	2-丁酮 威絲康辛州Milwaukee之Aldrich化學公司
Perkadox® 16N	二-(4-第三丁基環己基)環氧二碳酸酯 紐約州Burt之Noury化學公司
PGMEA	丙二醇甲基醚乙酸酯 威絲康辛州Milwaukee之Aldrich化學公司
PinAc	2-丙烯酸、2-羥基-1,1,2-三甲基丙基酯 [CAS註冊編號97325-36-5]
Solkane 365 mfc	1,1,1,3,3-五氟丁烷 德國Hannover之Solvay Fluor丙烯酸第三丁酯
t-BuAc	丙烯酸第三丁酯 威絲康辛州Milwaukee之Aldrich化學公司
TCB	三氯苯 威絲康辛州Milwaukee之Aldrich化學公司
TFE	四氟乙烯 戴樂維Wilmington之E. I. du Pont de Nemours及公司

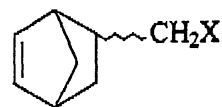
THF 四氫呋喃

威絲康辛州Milwaukee之Aldrich化學公司

NB-Me-OH X=OH

NB-Me-F-OH X=OCH₂C(CF₃)₂OH

NB-Me-F-OMOM X=OCH₂C(CF₃)₂OCH₂OCH₃

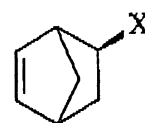


NB-OAc X=OCOCH₃

NB-OH X=OH

NB-F-OH X=OCH₂C(CF₃)₂OH

NB-F-OMOM X=OCH₂C(CF₃)₂OCH₂OCH₃



VE-F-OH CH₂=CHOCH₂CH₂OCH₂C(CF₃)₂OH

VE-F-OMOM CH₂=CHOCH₂CH₂OCH₂C(CF₃)₂OCH₂OCH₃

NB-OAc及NB-OH係如Posne等人於Tetrahedron，第32卷2281頁(1976年)及Davies等人於J. Chem. Soc. Perkin I，第433頁(1973年)中所描述般製得。NB-F-OH、NB-F-OMOM、NB-Me-F-OH及NB-Me-F-OMOM係如Feiring及Feldman於PCT國劑申請案WO 2000067072 (11/9/2000)中所描述般製得。

紫外線

極UV 範圍從10毫微米至200毫微米之紫外光電磁波譜區

遠UV 範圍從200毫微米至300毫微米之紫外光電磁波譜區

UV 範圍從10毫微米至390毫微米之紫外光電磁波譜區

近UV 範圍從300毫微米至390毫微米之紫外光電磁波譜區

【實施方式】

實例

除非另外指示，所有溫度為 $^{\circ}\text{C}$ ，所有質量測量係以克為單位，所有百分比為重量百分比。

除非另外指示，實例中所列結構內所出現之n代表聚合物中重覆單元的數目。整個專利說明書中，結構內所出現之p代表聚合物中重複單位的數目。

玻璃轉換溫度(T_g)係藉DSC(示差掃描熱量法)利用 $20^{\circ}\text{C}/$ 分鐘的加熱速率測得，數據係以秒熱記錄。所用DSC元是DSC 2910型，由戴樂維州Wilmington之TA儀器公司所製造的。

"清除劑量"一詞指示可使特定光阻劑膜在曝光後進行顯影之最小曝光能量密度(如以毫焦耳/平方厘米為單位)。

實例1由2,3-二甲基-2,3-丁二醇及丙烯醯氯合成PinAc

在裝有高架攪拌器、滴液漏斗、迴流冷凝器、氮氣壓及保護套管之3頸圓底燒瓶中裝入2,3-二甲基-2,3-丁二醇(23.6克，0.20莫耳)、乙醚(150毫升)及三乙基胺(10.6克，0.105莫耳，新鮮蒸餾)。在室溫(22°C - 27°C)下逐滴加入丙烯醯氯(9.05克，0.10莫耳)，調整添加速率以配合放熱。在室溫下攪拌混合物18小時。

將混合物加入冷水(100毫升)中並過濾整個所得混合物。以額外的水(50毫升)清洗有機相，乾燥(Na_2SO_4 ， MgSO_4)並分離之，獲得5.8克黃色油。Kugelrohr蒸餾提供兩餾份，3.44克，沸點為 $35-45^{\circ}\text{C}/0.05$ 釐米；算得1.0克，沸點為 $60-80$

°C / 0.5 釐米。

粗黃色油的 NMR(C_6D_6) 係符合算得所需酯 / 殘留二元醇之 2/1 混合物，其係被 6 莫耳 % 雙丙烯酸酯污染。

以水洗去殘留的 2,3-二甲基-2,3-丁二醇。

實例 2

由 2,3-二甲基-2,3-丁二醇及丙烯醯氯合成 PinAc

在裝有高架攪拌器、滴液漏斗及保護套管和氮氣壓之 3 頸圓底燒瓶中裝入 2,3-二甲基-2,3-丁二醇 (47.2 克, 0.40 莫耳) 及乙二醇二甲基醚 (175 毫升)。將溶液冷卻至 -15°C 並以溶於醚之甲基鋰溶液 (125 毫升, 1.6 M, 0.20 莫耳) 逐滴處理之。完全加入時，將混合物溫熱至 0°C 並攪拌 10 分鐘。將混合物冷卻至 -20°C 並以丙烯醯氯 (19.0 克, 0.21 莫耳)，逐滴處理達 0.5 小時。保持在 -20°C 下 15 分鐘後，加入 0.5 克吩噻嗪、0.5 克單甲基氫醌及 0.1 克 TEMPO 之混合物。然後以溫熱至 0°C 之水 (4 毫升) 逐滴處理混合物並在逐漸完成之前攪拌 15 分鐘。

過濾混合物 (N_2 壓) 以除去固體。另以乙醚 (75 毫升) 清洗固體並將其與第一次濾液合併。將另一份 0.5 克吩噻嗪、0.5 克單甲基氫醌及 0.1 克 TEMPO 加入濾液中。蒸發提供 28.4 克濃稠黃色油，其經 Kugelrohr 蒸餾可獲得 17.3 克無色油，沸點為 $44-55^{\circ}\text{C}$ / 0.2 釐米。 ^1H NMR 顯示算得 92% 單加成物，算得 8% 雙 (丙烯酸酯)。令合併兩次操作經 Kugelrohr 蒸餾之材料進行旋轉帶式蒸餾以提供 17.1 克純產物，沸點為 $40-42^{\circ}\text{C}$ / 0.05 釐米。

實例 3

TFE、NB-F-OH與PinAc之聚合物

在容積近 270 毫升之金屬壓力槽中裝入 71.05 克 NB-F-OH、0.8 克 PinAc 及 25 毫升 Solkane 365 mfc。關閉該槽，冷卻至約 -15°C 並以氮加壓至 400 psi 並減壓數次。將反應器內容物加熱至 50°C 。加入 TFE 至壓加呈 340 psi 並設定壓力調節器以必要時藉由 TFE 的添加將整個聚合作用的壓力保持在 340 psi。以 0.10 毫升/分鐘速率將 82.57 克 NB-F-OH 及 9.58 克 PinAc 經 Solkane 365 mfc 稀釋至 100 毫升之溶液抽入反應器約 12 小時。同時隨著單體進料溶液，以 2.0 毫升/分鐘的速率將 7.3 克 Perkadox® 16N 及 60 毫升乙酸甲酯經 Solkane 365 mfc 稀釋至 100 毫升之溶液抽入反應器中約 6 分鐘，然後以 0.1 毫升/分鐘的速率抽 8 小時。16 小時之反應時間後，將該槽冷卻至室溫並減壓至 1 大氣壓。隨著攪拌緩慢地將所回收的聚合物溶液加入過量己烷中。過濾沉澱物，以己烷清洗之並風乾之。將所得固體溶於 THF 與 Solkane 365 mfc 之混合物中並緩慢地將其加入過量己烷中。過濾沉澱物，以己烷清洗之並在真空烘箱中隔夜乾燥，獲得 57.4 克白色聚合物。由其 ^{13}C NMR 光譜，發現聚合物組成為 39% TFE、47% NB-F-OH 及 14% PinAc。DSC: $T_g = 135^{\circ}\text{C}$ 。GPC: $M_n = 4800$ ； $M_w = 8400$ ； $M_w/M_n = 1.77$ 。分析實驗值：C，44.86；H，3.85；F，38.27。

實例 4

TFE、NB-F-OH與PinAc之聚合物

在容積近270毫升之金屬壓力槽中裝入69.6克NB-F-OH、1.72克PinAc及25毫升Solkane 365 mfc。關閉該槽，冷卻至約-15℃並以氮加壓至400 psi並減壓數次。將反應器內容物加熱至50℃。加入TFE至壓加呈320 psi並設定壓力調節器以必要時藉由TFE的添加將整個聚合作用的壓力保持在320 psi。以0.10毫升/分鐘速率將78.54克NB-F-OH及13.14克PinAc經Solkane 365 mfc稀釋至100毫升之溶液抽入反應器約12小時。同時隨著單體進料溶液，以2.0毫升/分鐘的速率將7.3克Perkadox® 16N及60毫升乙酸甲酯經Solkane 365 mfc稀釋至100毫升之溶液抽入反應器中約6分鐘，然後以0.1毫升/分鐘的速率抽8小時。16小時之反應時間後，將該槽冷卻至室溫並減壓至1大氣壓。隨著攪拌緩慢地將所回收的聚合物溶液加入過量己烷中。過濾沉澱物，以己烷清洗之並風乾之。將所得固體溶於THF與Solkane 365 mfc之混合物中並緩慢地將其加入過量己烷中。過濾沉澱物，以己烷清洗之並在真空烘箱中隔夜乾燥，獲得51.6克白色聚合物。DSC: $T_g=143^{\circ}\text{C}$ 。GPC: $M_n=6200$ ； $M_w=9900$ ； $M_w/M_n=1.59$ 。分析實驗值：C，46.77；H，4.56；F，33.94。

實例5

TFE、NB-F-OH、t-BuAc與PinAc之聚合物

在容積近270毫升之金屬壓力槽中裝入71.05克NB-F-OH、0.48克t-BuAc、0.22克PinAc及25毫升Solkane 365 mfc。關閉該槽，冷卻至約-15℃並以氮加壓至400 psi並減壓數次。將反應器內容物加熱至50℃。加入TFE至壓加呈340 psi

並設定壓力調節器以必要時藉由TFE的添加將整個聚合作用的壓力保持在340 psi。以0.10毫升/分鐘速率將82.57克NB-F-OH及5.33克t-BuAc及3.58克PinAc經Solkane 365 mfc稀釋至100毫升之溶液抽入反應器中約12小時。同時隨著單體進料溶液，以2.0毫升/分鐘的速率將7.3克Perkadox® 16N及60毫升乙酸甲酯經Solkane 365 mfc稀釋至100毫升之溶液抽入反應器中約6分鐘，然後以0.1毫升/分鐘的速率抽8小時。16小時之反應時間後，將該槽冷卻至室溫並減壓至1大氣壓。隨著攪拌緩慢地將所回收的聚合物溶液加入過量庚烷中。過濾沉澱物，以庚烷清洗之並風乾之。將所得固體溶於THF與Solkane 365 mfc之混合物中並緩慢地將其加入過量庚烷中。過濾沉澱物，以庚烷清洗之並在真空烘箱中隔夜乾燥，獲得45.3克白色聚合物。由其¹³C NMR光譜發現聚合物的組成為34% TFE、45% NB-F-OH、12% t-BuAc及8% PinAc。DSC:T_g=141°C。GPC:M_n=6800；M_w=10100；M_w/M_n=1.49。分析實驗值：C，46.14；H，4.43；F，36.91。

實例6

TFE、NB-F-OH、MAdA與PinAc之聚合物

在容積近270毫升之金屬壓力槽中裝入71.05克NB-F-OH、0.72克MAdA、0.30克PinAc及50毫升Solkane 365 mfc。關閉該槽，冷卻至約-15°C，以氮加壓至400 psi並減壓數次。將反應器內容物加熱至50°C。加入TFE至壓加呈325 psi並設定壓力調節器以必要時藉由TFE的添加將整個聚合作用的壓力保持在325 psi。以0.10毫升/分鐘速率將85.59克

NB-F-OH、7.64克 MAdA及3.00克 PinAc經 Solkane 365 mfc稀釋至100毫升之溶液抽入反應器中約12小時。同時隨著單體進料溶液，以2.0毫升/分鐘的速率將7.3克 Perkadox® 16 N及60毫升乙酸甲酯經 Solkane 365 mfc稀釋至100毫升之溶液抽入反應器中約6分鐘，然後以0.1毫升/分鐘的速率抽8小時。16小時之反應時間後，將該槽冷卻至室溫並減壓至1大氣壓。隨著攪拌緩慢地將所回收的聚合物溶液加入過量己烷中。過濾沉澱物，以己烷清洗之並風乾之。將所得固體溶於THF與Solkane 365 mfc之混合物中並緩慢地將其加入過量己烷中。過濾沉澱物，以己烷清洗之並在真空烘箱中隔夜乾燥，獲得45.6克白色聚合物。由其¹³C NMR光譜發現聚合物的組成為37% TFE、49% NB-F-OH、11% MAdA及3% PinAc。DSC: $T_g=158^{\circ}\text{C}$ 。GPC: $M_n=5300$ ； $M_w=9300$ ； $M_w/M_n=1.76$ 。分析實驗值：C，45.56；H，4.07；F，38.82。

實例7

TFE、NB-F-OH、MAdA與PinAc之聚合物

在容積近270毫升之金屬壓力槽中裝入71.05克 NB-F-OH、0.39克 MAdA、0.56克 PinAc及50毫升 Solkane 365 mfc。關上此槽，冷卻至約 -15°C ，以氮加壓至400 psi並減壓數次。將反應器內容物加熱至 50°C 。加入TFE至壓加呈325 psi並設定壓力調節器以必要時藉由TFE的添加將整個聚合作用的壓力保持在325 psi。以0.10毫升/分鐘速率將85.59克 NB-F-OH、3.82克 MAdA及5.97克 PinAc經 Solkane 365 mfc稀釋至100毫升之溶液抽入反應器中約12小時。同時隨著單

體進料溶液，以2.0毫升/分鐘的速率將7.3克Perkadox® 16 N及60毫升乙酸甲酯經Solkane 365 mfc稀釋至100毫升之溶液抽入反應器中約6分鐘，然後以0.1毫升/分鐘的速率抽8小時。16小時之反應時間後，將該槽冷卻至室溫並減壓至1大氣壓。隨著攪拌緩慢地將所回收的聚合物溶液加入過量庚烷中。過濾沉澱物，以庚烷清洗之並風乾之。將所得固體溶於THF與Solkane 365 mfc之混合物中並緩慢地將其加入過量庚烷中。過濾沉澱物，以庚烷清洗之並在真空烘箱中隔夜乾燥，獲得50.5克白色聚合物。由其¹³C NMR光譜發現聚合物的組成為36% TFE、46% NB-F-OH、4% MAdA及12% PinAc。DSC: $T_g=127^{\circ}\text{C}$ (極微小轉變)。GPC: $M_n=4900$; $M_w=8900$; $M_w/M_n=1.84$ 。分析實驗值：C，45.36；H，4.03；F，38.04。

實例 8

TFE、NB-F-OH、MAdA與PinAc之聚合物

在容積近270毫升之金屬壓力槽中裝入78.3克NB-F-OH、3.96克MAdA、2.06克PinAc、7.2克四氫呋喃鏈轉移劑及35毫升Solkane 365 mfc。關上此槽，冷卻至約 -15°C ，以氮加壓至400 psi並減壓數次。將反應器內容物加熱至 50°C 。加入TFE至壓加呈270 psi並設定壓力調節器以必要時藉由TFE的添加將整個聚合作用的壓力保持在270 psi。以0.10毫升/分鐘速率將58.0克NB-F-OH、28.6克MAdA及14.91克PinAc經Solkane 365 mfc稀釋至100毫升之溶液抽入反應器中約12小時。同時隨著單體進料溶液，以2.0毫升/分鐘的速

率將7.3克Perkadox® 16 N及60毫升乙酸甲酯經Solkane 365 mfc稀釋至100毫升之溶液抽入反應器中約6分鐘，然後以0.1毫升/分鐘的速率抽8小時。16小時之反應時間後，將該槽冷卻至室溫並減壓至1大氣壓。隨著攪拌緩慢地將所回收的聚合物溶液加入過量己烷中。過濾沉澱物，以己烷清洗之並風乾之。將所得固體溶於THF與Solkane 365 mfc之混合物中並緩慢地將其加入過量己烷中。過濾沉澱物，以己烷清洗之並在真空烘箱中隔夜乾燥，獲得62.6克白色聚合物。DSC: $T_g=157^{\circ}\text{C}$ 。GPC: $M_n=6700$ ； $M_w=12900$ ； $M_w/M_n=1.84$ 。分析實驗值：C，56.04；H，6.33；F，22.91。

實例9

TFE、NB-F-OH、MAdA與PinAc之聚合物

在容積近270毫升之金屬壓力槽中裝入78.3克NB-F-OH、5.28克MAdA、1.03克PinAc、7.2克四氫呋喃鏈轉移劑及35毫升Solkane 365 mfc。關上此槽，冷卻至約 -15°C ，以氮加壓至400 psi並減壓數次。將反應器內容物加熱至 50°C 。加入TFE至壓加呈270 psi並設定壓力調節器以必要時藉由TFE的添加將整個聚合作用的壓力保持在270 psi。以0.10毫升/分鐘速率將58.0克NB-F-OH、38.13克MAdA及7.45克PinAc經Solkane 365 mfc稀釋至100毫升之溶液抽入反應器中約12小時。同時隨著單體進料溶液，以2.0毫升/分鐘的速率將7.3克Perkadox® 16 N及60毫升乙酸甲酯經Solkane 365 mfc稀釋至100毫升之溶液抽入反應器中約6分鐘，然後以0.1毫升/分鐘的速率抽8小時。16小時之反應時間後，將該

槽冷卻至室溫並減壓至1大氣壓。隨著攪拌緩慢地將所回收的聚合物溶液加入過量己烷中。過濾沉澱物，以己烷清洗之並風乾之。將所得固體溶於THF與Solkane 365 mfc之混合物中並緩慢地將其加入過量己烷中。過濾沉澱物，以己烷清洗之並在真空烘箱中隔夜乾燥，獲得54.6克白色聚合物。DSC: $T_g=175^{\circ}\text{C}$ 。GPC: $M_n=7900$; $M_w=14300$; $M_w/M_n=1.82$ 。分析實驗值：C，58.07；H，6.20；F，21.94。

實例 10

調配及影像化 TFE、NB-F-OH 與 PinAc 之聚合物

製備下列溶液並隔夜磁石攪拌之，在使用前以0.45微米PTFE針筒過濾器過濾之：

<u>組 份</u>	<u>重量(克)</u>
實例5之TFE/NB-F-OH/PinAc聚合物	1.938
2-庚酮	12.356
經2-庚酮以1/1稀釋製得溶液，一種1.0%	
(重量)四丁基氫氧化銨溶於乳酸乙酯之溶液	1.21
6.82%(重量)已經0.45微米PTFE針筒過濾器	
過濾之九氟丁磺酸三苯基銻溶於庚酮的溶液	1.496

利用Exitech 157毫微米微步進器進行所有影像化曝光。將阻劑調配物旋轉塗佈在8英吋Si晶圓上，其中該晶圓已先在 90°C 下經六甲基二矽氮烷(HMDS)覆蓋底層。所得膜在 150°C 下軟烘烤或覆蓋後烘烤(PAB) 60秒，然後利用Prometrix干涉計測量其厚度，其中該干涉計係利用J. A. Woollam VU301角度可調式橢圓光譜偏光儀以多角度多波

長橢圓偏光量測法測得Cauchy係數。在Exitech步進器(一般使用100曝光劑量)上無框曝光或利用數值孔徑(N.A.)=0.6且部分同調(δ)=0.7之二元光罩或N. A.=0.6及 δ =0.3之Levenson強相轉光罩影像化後，晶圓係在110°C下進行60秒曝光後烘烤(PEB)，接著以Shipley LDD-26W 2.38%四甲基氫氧化銨進行60秒攪煉顯像。然後令無框曝光晶圓在Prometrix干涉計上進行厚度測量以測定厚度損失相對於曝光劑量的變化，並利用JEOL 7550自頂向下傾斜的掃描電子顯微鏡(SEM)檢視成像晶圓，在某些例子中利用Hitachi 4500 SEM製作截面並檢視之。

以2032 rpm的速度將此阻劑調配物旋轉塗佈在8英吋Si晶圓上，在150°C下PAB 60秒後產生量得厚度為2152埃之薄膜。然後令此膜在Exitech步進器中157毫微米輻射下利用相轉變光罩曝光以產生浮雕影像。該膜在110°C下PEB 60秒後，然後在室溫下利用Shipley LDD-26W顯影劑攪煉顯像60秒。利用JEOL 7550 SEM檢測所得影像。發現曝光劑量為55毫焦耳/平方厘米之影像以100毫微米之解析度呈現緊密及分立特徵。

實例11

調配及影像化TFE、NB-F-OH與t-BuAc與PinAc之聚合物

製備下列溶液，隔夜磁石攪拌之並在使用前以0.45微米PTFE針筒過濾過濾之：

<u>組 份</u>	<u>重 量(克)</u>
實例6之TFE/NB-F-OH/tBA/PinAc聚合物	1.368

2-庚酮 8.726

經2-庚酮以1/1稀釋製得溶液，一種1.0%

(重量)四丁基氫氧化銨溶於乳酸乙酯之溶液 0.850

6.82%(重量)已經0.45微米PTFE針筒過濾器

過濾之九氟丁磺酸三苯基銻溶於庚酮的溶液 1.056

使用實例10之一般影像化程序，除了PEB是130℃以外。以2032 rpm的速度將此阻劑調配物旋轉塗佈在8英吋Si晶圓上，在150℃下PAB 60秒後產生量得厚度為2152埃之薄膜。然後此膜係在Exitech步進器中157毫微米輻射下利用相轉變光罩曝光，產生浮雕影像。曝光後，此膜係在130℃下PEB 60秒，然後在室溫下利用Shipley LDD-26W顯影劑攪煉顯像60秒。利用JEOL 7550 SEM檢視所得影像。發現曝光劑量為42毫焦耳/平方厘米之影像以100毫微米之解析度呈現緊密且分立特徵。

實例12

調配及影像化TFE、NB-F-OH、MAdA與PinAc之聚合物

如實例10般製備溶液，除了所用聚合物為實例6之TFE/NB-F-OH/MAdA/PinAc聚合物之外。

使用實例11之一般影像化程序，除了PEB為105℃之外。將此阻劑調配物旋轉塗佈在8英吋Si晶圓上，在150℃下PAB 60秒後產生量得厚度為2158埃之薄膜。然後此膜係在Exitech步進器中157毫微米輻射下利用相轉變光罩曝光，產生浮雕影像。曝光後，此膜在105℃下PEB 60秒，然後在室溫下利用Shipley LDD-26W顯影劑攪煉顯像60秒。利用

JEOL 7550 SEM檢視所得影像。發現曝光劑量為74毫焦耳/平方厘米之影像呈現100毫微米緊密及60毫微米分特徵。

實例 13

調配及影像化 TFE、NB-F-OH、MAdA 與 PinAc 之聚合物

如實例 11 般製備溶液，除了所用聚合物為實例 7 之 TFE/NB-F-OH/MAdA/PinAc 聚合物之外。

使用實例 11 之一般影像化程序，除了 PEB 為 10°C 之外。將此阻劑調配物旋轉塗佈在 8 英吋 Si 晶圓上，在 150°C 下 PAB 60 秒後產生量得厚度為 2158 埃之薄膜。然後此膜係在 Exitech 步進器中 157 毫微米輻射下利用相轉變光罩曝光，產生浮雕影像。曝光後，此膜在 105°C 下 PEB 60 秒，然後在室溫下利用 Shipley LDD-26W 顯影劑攪煉顯像 60 秒。利用 JEOL 7550 SEM 檢視所得影像。發現曝光劑量為 74 毫焦耳/平方厘米之影像呈現 100 毫微米緊密及 60 毫微米分特徵。

實例 14

調配及影像化 TFE、NB-F-OH、MAdA 與 PinAc 之聚合物

製備下列溶液，隔夜磁石攪拌之並在使用前以 0.45 微米 PTFE 針筒過濾器過濾之：

<u>組 份</u>	<u>重量(克)</u>
實例9之TFE/NB-F-OH/MAdA/PinAc聚合物	0.869
2-庚酮	5.822
經2-庚酮以1/1稀釋製得溶液，一種1.0%(重量)	
四丁基氫氧化銨溶於乳酸乙酯之溶液	0.360
6.82%(重量)已經0.45微米PTFE針筒過濾器	

過濾之九氟丁磺酸三苯基銻溶於庚酮的溶液 0.449

使用實例-11之一般影像化程序，除了PEB是120℃之外。以1918 rpm之速度將此阻劑調配物旋轉塗佈在8英吋Si晶圓上，在150℃下PAB 60秒後產生量得厚度為2145埃之薄膜。然後此膜係在Exitech步進器中157毫微米輻射下利用相轉變光罩曝光，產生浮雕影像。曝光後，此膜在120℃下PEB 60秒，然後在室溫下利用Shipley LDD-26W顯影劑攪煉顯像60秒。利用JEOL 7550 SEM檢視所得影像。發現曝光劑量為58毫焦耳/平方厘米之影像呈現100毫微米緊密及50毫微米分特徵。

雖然本發明藉參考其較佳具體實施例特別表示及描述過，但熟諳此技者將了解可進行各種型態及細節上的改變，而不違背所附申請專利範圍中所定義之本發明精神及範圍。

伍、中文發明摘要：

本發明係關於半導體元件製造中所影像化之光阻劑(正型及/或負型)的光影像化及用途。本發明也關於新穎含羥基酯之聚合組合物，其可用於阻劑及可能於許多其他應用中作為樹脂主劑。

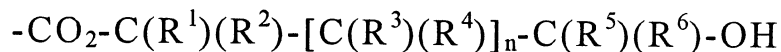
陸、英文發明摘要：

The present invention pertains to photoimaging and the use of photoresists (positive-working and/or negative-working) for imaging in the production of semiconductor devices. The present invention also pertains to novel hydroxy ester-containing polymer compositions that are useful as base resins in resists and potentially in many other applications.

拾、申請專利範圍：

1. 一種光阻劑組合物，其包含

a) 經至少一下式羧基酯官能基官能化之聚合物：



其中

$n=0$ 、1、2、3、4或5；

R^1 ， $\text{R}^2=\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^1 與 R^2 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環，其限制條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

R^3 ， $\text{R}^4=\text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^3 與 R^4 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環；

R^5 ， $\text{R}^6=\text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或

R^5 與 R^6 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環，或

R^1 和 R^5 與 $-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)_n-$ 一起形成4-至8-員環，其限制條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；及

b) 一光活性組份。

2. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其中該聚合物另包含氟醇基或受保護氟醇基。

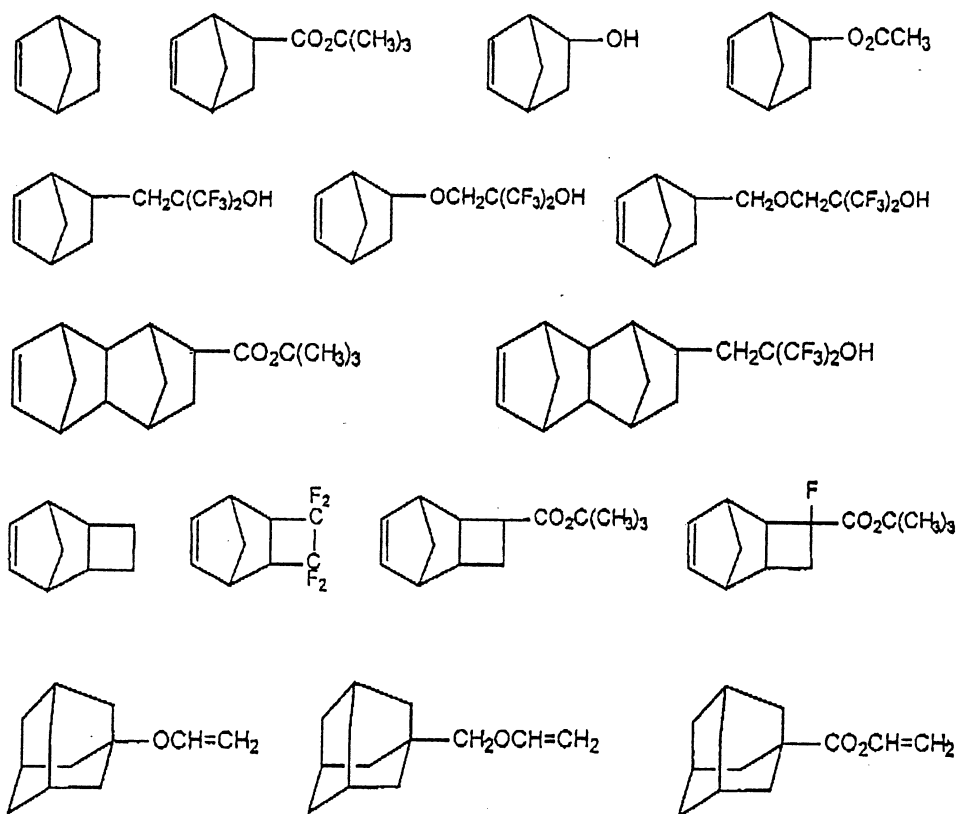
3. 如申請專利範圍第2項之光阻劑，其中該氟醇基或受保護氟醇基係衍生自至少一乙烯系不飽和化合物，而該乙烯系不飽和化合物包含結構為 $-\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OH}$ 之氟醇基，其中 R_f 與 R_f' 是具有1至10個碳原子之相同或不同的氟烷基或一起形成 $(\text{CF}_2)_n$ ，其中 n 為2至10。

4. 如申請專利範圍第3項之光阻劑，其中 R_f 與 R_f' 是 CF_3 。

5. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其中該羧基酯官能基是PinAc或PinMAc。
6. 一種光阻劑，其包含
 - a) 一聚合物，其包含至少一衍生自 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})-\text{CO}_2-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-[\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_n-\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-\text{OH}$ 之重覆單元
 其中 $\text{X}=\text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、F或經F取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；
 $n=0$ 、1、2、3、4或5；
 R^1 ， $\text{R}^2=\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^1 與 R^2 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環，其限制條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；
 R^3 ， $\text{R}^4=\text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^3 與 R^4 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環；
 R^5 ， $\text{R}^6=\text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或
 R^5 與 R^6 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環，或
 R^1 和 R^5 與 $-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)_n-$ 一起形成4-至8-員環，其限制條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；及
 - b) 一光活性組份。
7. 如申請專利範圍第6項之光阻劑，其中該聚合物另包含一衍生自乙烯系不飽和化合物之重覆單元，其中該乙烯系不飽和化合物包含至少一個氟原子共價連接至乙烯系不飽和碳原子上。
8. 如申請專利範圍第7項之光阻劑，其中該乙烯系不飽和化合物係選自包含四氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、氟亞乙烯、氟乙烯、全氟-(2,2-二甲基-1,3-二噁

唑)、全氟-(2-亞甲基-4-甲基-1,3-二噁烷)、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2$ 及 $\text{R}_f\text{OCF}=\text{CF}_2$ 組成之群，其中 t 是1或2， R_f 是具有1至約10個碳原之飽和氟烷基。

9. 如申請專利範圍第6項之光阻劑，其中該聚合物另包含衍生自多環乙烯系不飽和化合物之重覆單元。
10. 如申請專利範圍第9項之光阻劑，其中該多環乙烯系不飽和化合物係選自包含下列化合物所組成之群：



11. 如申請專利範圍第6項之光阻劑，其中該聚合物另包含衍生自單體之重覆單元，其中該單體係選自包含丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸第三丁酯、2-甲基-2-金剛基丙烯酸酯、2-甲基-2-降萘基丙烯酸酯、2-甲氧乙基丙烯酸酯、2-羥基乙基丙烯酸酯、2-氟乙

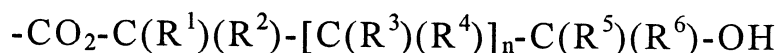
基丙烯酸酯、丙烯酸環氧丙酯及2,2,2-三氟乙基丙烯酸酯和對應甲基丙烯酸酯單體。

12. 如申請專利範圍第6項之光阻劑，其中該單體係選自丙烯酸第三丁酯及2-甲基-2-金剛基丙烯酸酯之群。

13. 如申請專利範圍第6項之光阻劑，其中該聚合物另含衍生自NB-F-OH之重覆單元。

14. 一種共聚物，其包含

a) 包含至少一下式羥基酯官能基之重覆單元



其中

$n=0$ 、1、2、3、4或5；

R^1 ， $\text{R}^2=\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^1 與 R^2 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環，其限制條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

R^3 ， $\text{R}^4=\text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^3 與 R^4 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環；

R^5 ， $\text{R}^6=\text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或

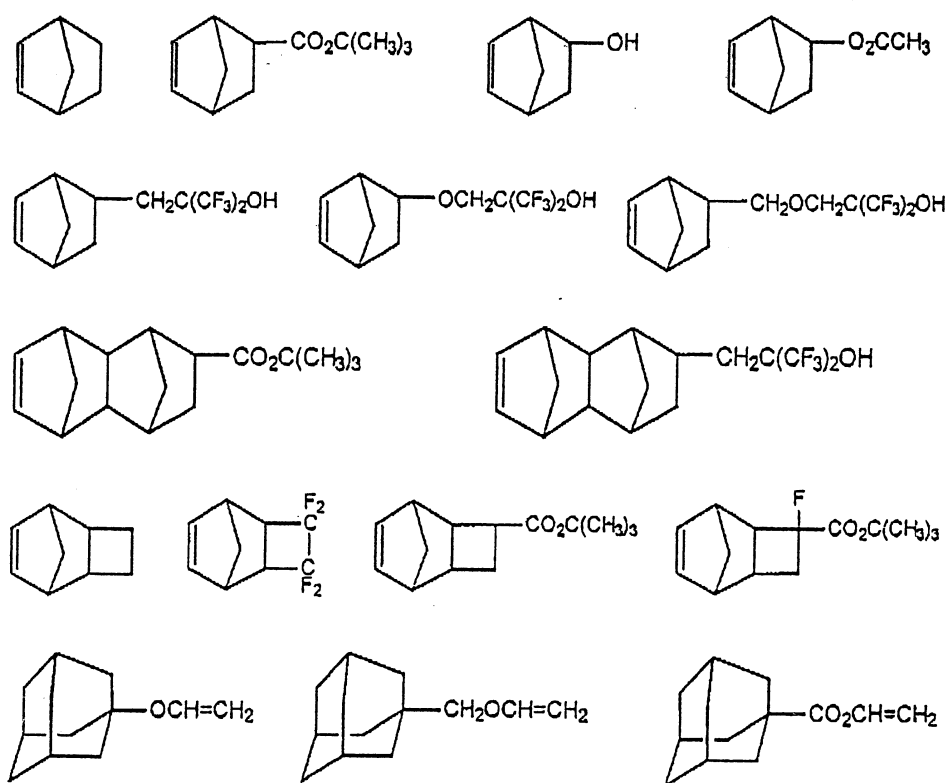
R^5 與 R^6 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環，或

R^1 和 R^5 與 $-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)_n-$ 一起形成4-至8-員環，其限制條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

b) 一衍生自多環乙烯系不飽和化合物之重覆單元；及

c) 一群生自乙烯系不飽和化合物之重覆單元，其中該乙烯系不飽和化合物包含至少一個氟原子共價連接至乙烯系不飽和碳原子上。

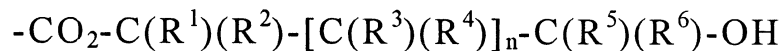
15. 如申請專利範圍第14項之共聚物，其中(c)之乙烯系不飽和化合物係選自包含四氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、氟亞乙烯、氟乙烯、全氟-(2,2-二甲基-1,3-二噁唑)、全氟-(2-亞甲基-4-甲基-1,3-二噁烷)、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2$ 及 $\text{R}_f'\text{OCF}=\text{CF}_2$ 組成之群，其中t是1或2， R_f 是具有1至10個碳原子之飽和氟烷基。
16. 如申請專利範圍第15項之共聚物，其中該乙烯系不飽和化合物是四氟乙烯。
17. 如申請專利範圍第14項之共聚物，其中該多環乙烯系不飽和化合物係選自包含下列化合物所組成之群：



18. 一種光阻劑，其包含

a) 一聚合物，其包含

i) 經至少一下式羥基酯官能基官能化之重覆單元：



其中

$n=0$ 、1、2、3、4或5；

R^1 ， $\text{R}^2=\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^1 與 R^2 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環，其限制條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

R^3 ， $\text{R}^4=\text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^3 與 R^4 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環；

R^5 ， $\text{R}^6=\text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^5 與 R^6 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環，或 R^1 和 R^5 與 $-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)_n-$ 一起形成4-至8-員環，其限制條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

ii) 一衍生自至少一多環乙烯系不飽和化合物之重覆單元；及

iii) 一衍生自至少一乙烯系不飽和化合物之重覆單元，其中該乙烯系不飽和化合物包含至少一個氟原子共價連接至乙烯系不飽和碳原子；及

b) 一光活性組份。

19. 如申請專利範圍第18項之光阻劑組合物，其中該光活性組份是一光酸產生劑。

20. 如申請專利範圍第18項之光阻劑組合物，另包含一溶解抑制劑。

21. 如申請專利範圍第18項之光阻劑組合物，另包含一溶劑。

22. 如申請專利範圍第21項之光阻劑組合物，其中該溶劑係

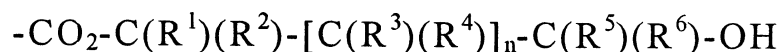
選自包含醚酯、酮、酯、甘醇醚、未經取代及經取代烴、芳族烴、氟化溶劑及超臨界CO₂組成之群。

23. 如申請專利範圍第18項之光阻劑組合物，另包含至少一種選自包含鹼、介面活性劑、解析度增高劑、助黏劑、殘留減低劑、塗佈助劑、塑化劑及T_g(玻璃轉變溫度)改良劑所組成之群的添加劑。

24. 一種在基板上製備光阻劑影像之方法，其依序包括：

(W) 以光阻劑組合物塗佈基板，其中該光阻劑組合物包含：

a) 經至少一下式羥基酯官能基官能化之聚合物：



其中

$n=0$ 、1、2、3、4或5；

R^1 ， $\text{R}^2=\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^1 與 R^2 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環，其限制條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；

R^3 ， $\text{R}^4=\text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^3 與 R^4 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環；

R^5 ， $\text{R}^6=\text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或經醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^5 與 R^6 一起形成視情況經醚氧取代之3-至8-員環，或 R^1 和 R^5 與 $-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)_n-$ 一起形成4-至8-員環，其限制條件為連接至 R^1 及 R^2 的碳不是在橋頭位置上；及

b) 至少一光活性組份；及

c) 一溶劑；

(X) 乾燥已塗佈光阻劑組合物以實質上除去溶劑，因此在基板上形成一光阻劑層；

(Y) 影像轉移地曝光該光阻劑層以形成成像及非成像區；並

(Z) 顯影具有成像及非成像區之已曝光光阻劑層以在基板上形成浮雕影像。

25. 一種已塗佈基板，其包含

a) 一基板；及

b) 如申請專利範圍第18項之光阻劑。

26. 如申請專利範圍第25項之已塗佈基板，其中該基板係選自包含矽、氧化矽、氧氮化矽及氮化矽所組成之群。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)