



(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 I618981 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：099143924

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 15 日

(51)Int. Cl. : G03F7/039 (2006.01)

G03F7/075 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/15 美國

61/286,744

(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：保勒爾斯 吉哈德 POHLERS, GERHARD (DE)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200804988A

US 2007/0099429A1

US 2009/0197067A1

WO 2007/069798A1

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

光阻劑及其使用方法

PHOTORESISTS AND METHODS FOR USE THEREOF

(57)摘要

本發明提供新穎光阻劑，該新穎光阻劑包括含 Si 成分且係特別適用於離子植入微影應用。本發明之光阻劑可對下方無機表面例如 SiON、氧化矽、氮化矽及其他無機表面展現良好黏著性。

New photoresist are provided that comprises an Si-containing component and that are particularly useful for ion implant lithography applications. Photoresists of the invention can exhibit good adhesion to underlying inorganic surfaces such as SiON, silicon oxide, silicon nitride and other inorganic surfaces.

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於新穎光阻劑，該新穎光阻劑包括含 Si 成分且係特別適用於離子植入微影應用。本發明之光阻劑可對下方無機表面例如 SiON、氧化矽、氮化矽及其他無機表面展現良好黏著性。

【先前技術】

光阻劑(後文中亦有稱為阻劑之情形)為用於將影像轉移至基板之光敏膜。將光阻劑之塗層形成於基板上之後，該光阻劑層係透過光罩曝光於活化輻射源。

離子植入技術業已使用於摻雜半導體晶圓。根據此方法，離子束植入器於真空(低壓)室中產生離子束，而後該等離子經導向並「植入」至晶圓。

然而，現行之離子植入方法產生了重大問題。此外，於植入微影操作方法中，光阻劑通常不沉積於有機下方層上，而是沉積於無機層例如氮氧化矽(SiON)、SiO₂(氧化矽)層上，且其他無機物如 Si₃N₄ 塗層業已使用於半導體裝置製造中，舉例而言，作為蝕刻終止層及無機抗反射層。請參見例如美國專利案第 6,124,217 號；第 6,153,504 號；以及第 6,245,682 號。

期望具有可於 SiON 及其他無機基質層上提供良好解析度與黏著性之新穎光阻劑組成物。

【發明內容】

我們現在提供新穎光阻劑組成物，該新穎光阻劑組成

物較佳包括黏著促進成分、含光酸不安定基之樹脂、以及一種或多種光酸產生劑化合物。本明之較佳阻劑係適用於短波長成像，包含次-300 奈米(sub-300 nm)及次-200 nm 波長，如 248 nm、193 nm 與 EUV。

【實施方式】

黏著促進成分(於本文中通常稱為「黏著促進成分」或「黏著促進添加劑」)係適當地包括一個或多個 Si 原子。

於某些較佳態樣中，本文所提及之黏著促進成分或添加劑為一化合物，該化合物係併入光阻劑組成物中並對阻劑與 SiON 或氧化矽表面層之黏著性提供可識別之增加。黏著性之可識別之增加係藉由下述者指示：相對於控制阻劑(control resist)(以相同方式加工相同阻劑，但該阻劑不含有黏著促進成分)具有增進之解析度。此增進之解析度係藉由具有候選黏著促進成分之阻劑(測試阻劑(test resist))與控制阻劑之掃描式電子顯微鏡(SEM)的目視檢查而測定。因此，用於任何給定阻劑系統的適當黏著促進成分可輕易地憑經驗確定。

用於本發明之阻劑的適當黏著促進成分，除了包含 Si 之外，還可適當地包含其他基團。較佳之黏著促進成分可含有碳(亦即，該成分為有機者)且可具有相對低之分子量，例如分子量小於約 5000，適當地小於約 4000 或 3000；亦適當地，分子量小於約 2000 或 1000，或甚至分子量小於約 800、700、600、500、400、300、250、200、150 或 100。用於本發明之阻劑的黏著促進成分可適當地為聚合物

(polymeric)或非聚合物(non-polymeric)者(亦即,非聚合物基團不含有多個重複單元(multiple repeat units))。

較佳之黏著促進成分亦可包含更具反應性之基團,例如環氧基(epoxy)、其他包含一個或多個雜原子(N、O及/或S)之基團。舉例而言,除了環氧基外,黏著促進成分亦可包括含氮部分,該含氮部分包括含環狀氮基之部分,該環狀氮基為例如具有1至3個氮環原子以及4至約16個總環原子之非芳香族環基,例如視需要經取代之噁唑基、視需要經取代之四唑基、視需要經取代之三唑基、視需要經取代之咪唑基、以及視需要經取代之苯并三唑基。

本發明之較佳阻劑可於短波長成像,包含次-300 nm及次-200 nm,例如248 nm、193 nm與EUV。

本發明之特佳光阻劑含有如本文所揭示之黏著促進成分、成像有效量之一種或多種光酸產生劑化合物(PAG)以及選自下述群組之樹脂:

1) 含有可提供特別適合於248 nm成像之化學放大型正阻劑的酸不安定基之酚系樹脂。此類樹脂之特佳者包括:i)含有乙烯基酚及丙烯酸烷基酯之聚合單元的聚合物,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包括例如丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸甲基金剛烷基酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷基酯、以及其他可進行光酸誘導反應之丙烯酸非環狀烷基酯及丙烯酸脂環族酯,例如美國專利案

第 6,042,997 號及第 5,492,793 號之聚合物，該等案係併入本文作為參考文獻；ii)含有下列聚合單元之聚合物(如美國專利案第 6,042,997 號所揭示之聚合物，該案係併入本文作為參考文獻)：乙烯基酚，環上不含羥基或羧基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(如彼等揭示於上述聚合物 i)之去封阻基)；以及 iii)含有下列重複單元之聚合物：包含將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複單元(如苯基或酚系基)；

2)可提供特別適合在於次-200 nm 波長(如 193 nm)成像之化學放大型正光阻的實質上或完全不含苯基或其他芳香族基之樹脂。此類樹脂之特佳者包括：i)含有非芳香族環狀烯烴(內環雙鍵)(如視需要經取代之降莖烯)之聚合單元的聚合物，如美國專利案第 5,843,624 號所揭示之聚合物，該案係併入本文作為參考文獻；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、丙烯酸甲基金剛烷基酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷基酯以及其他丙烯酸非環狀烷基酯及丙烯酸脂環族酯)之聚合物，該等聚合物係揭示於美國專利案第 6,057,083 號。

本發明之阻劑亦可包括不同 PAG 之混合物，典型為 2 種或 3 種不同 PAG 之混合物，更典型為由總計 2 種不同 PAG 所構成之混合物。

本發明亦提供用於形成本發明光阻劑之浮雕影像的方法，包含用於形成次-四分之一微米尺寸或更小(如次

-0.2 或次-0.1 微米尺寸)之高解析度圖案化光阻劑影像(例如, 具有實質上垂直之側壁的圖案化線條)的方法。

本發明進一步包括下述製品: 該製品包括其上塗覆有本發明之光阻劑及浮雕影像的基板(如微電子晶圓)。本發明亦包括用於製造微電子晶圓及其他物件之方法。

此外, 如前述, 於較佳態樣中, 本發明提供習知之(informed)離子植入加工。此製程可包含將摻雜劑離子(例如, 第 III 族及/或第 V 族離子, 如硼、砷、磷等)植入其上具有作為遮罩之前述有機光阻劑的基板(如半導體晶圓)之表面。可將經阻劑遮蔽之基板置於反應室中, 該反應室可提供減壓及來自可離子化來源之離子電漿。彼等離子包含前述之摻雜劑, 當其被植入基板時為電活性(electrically active)者。可將電壓施加於反應室(例如, 透過導電性反應室壁), 以選擇性地植入摻雜劑離子。

本發明的其他態樣將於下文中揭示。

如前所述, 我們現在提供新穎光阻劑, 該光阻劑適當地包含 1) 樹脂成分, 其可適當地包含光酸不安定基; 2) 一種或多種光酸產生劑化合物; 以及 3) 如本文所揭示之黏著促進劑成分。本發明之較佳光阻劑為正作用阻劑, 特別是化學放大型阻劑。本發明亦包括負作用光阻劑, 其中該阻劑可包含樹脂、交聯官能(crosslinking function)以及如本文所揭示之黏著促進劑成分。

使用於本發明之阻劑中的特佳黏著促進化合物可包含一個或多個矽烷-烷氧基部分, 例如含有 Si、一個或多

個氧(例如 1 至 3 個氧)、以及 1 至 20 個碳之基團，如
 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)$ 、 $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 、
 $-\text{Si}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$
 等。

黏著促進成分之其他較佳基團包括氟基、鹵化基團例如鹵化碳環芳基(該碳環芳基例如為苯基)，包含氟化苯基；以及鹵化 C_{1-20} 烷基如氟烷基。

使用於本發明之阻劑中的特佳黏著促進化合物係包含 1) 一個或多個 Si-基團(例如，一個或多個矽烷-烷氧基部分)以及 2) 一個或多個環氧基基團。

於某些具體實施例中，黏著促進化合物可包含一個或多個環氧基基團而不存在含 Si 基團。此等含環氧基之成分較佳可與一個或多個醚基團一起存在。

如前所述，阻劑黏著促進成分可適當地且通常較佳地為非聚合物者，亦即不含有多個重複單元。

於其他態樣中，黏著促進添加劑可適當地為聚合物者，例如含有具環氧基基團等之多個重複單元。於本發明之此等態樣中，黏著促進添加劑可適當地具有相對較高的分子量，例如超過 1,000 或 1,500 道耳吞(dalton)之分子量。然而，此等聚合物添加劑較佳不具有超過約 3,000、4,000、5,000 或 10,000 道耳吞之重量平均分子量。

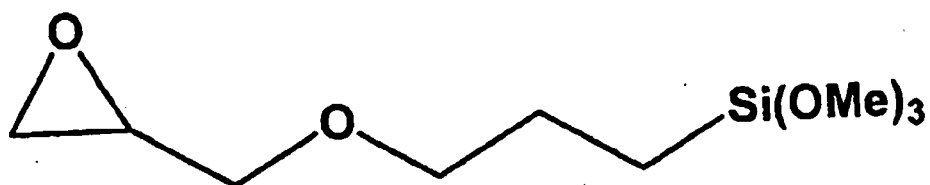
較佳地，黏著促進成分於光阻劑組成物中為安定的，且不會影響阻劑之微影加工。亦即，該添加劑成分較佳不會促使阻劑過早降解(亦即，降低儲架壽命)或必需使用其

他微影加工條件。

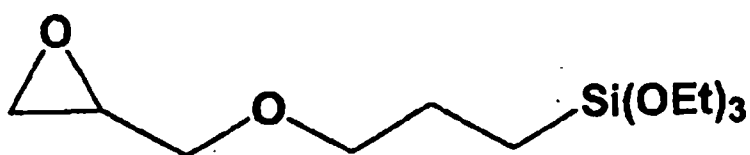
黏著促進添加劑典型為除了下述其他阻劑成分以外之另一個別阻劑成分：例如，光酸不安定或去封阻樹脂、光酸產生劑、鹼性添加劑、界面活性劑/流平劑(leveler)、塑化劑、及/或溶劑。因此，於至少某些態樣中，使用於阻劑中之較佳黏著促進添加劑將不含有光酸不安定部分(例如，於光阻劑曝光步驟後進行去封阻反應之光酸不安定酯基或縮醛基)。

然而，黏著促進添加劑可提供阻劑組成物其他功能，例如提供或增加固體成分之溶解力。然而，與其他揮發性溶劑不同，黏著促進添加劑於任何曝光前熱處理之後仍以有效量留存於阻劑層中，例如較佳地，於任何曝光前熱處理之後，仍有至少約 10、20、30、40 或 50 莫耳%量之調配於液體阻劑組成物中的黏著促進添加劑留存於阻劑組成物中。典型地，於任何熱處理之後，僅需有小量的黏著促進添加劑留存於阻劑塗層中以達到有效之結果，例如，黏著促進添加劑可於揮發性溶劑移除之後適當地以該阻劑層之總材料的約 0.05 或 0.1 重量%至約 5 重量%之量存在。

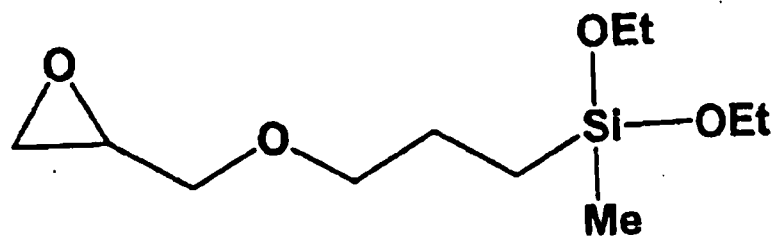
使用於本發明之光阻劑中的尤佳黏著促進材料包括下列者(化合物名稱直接列於結構下方)：



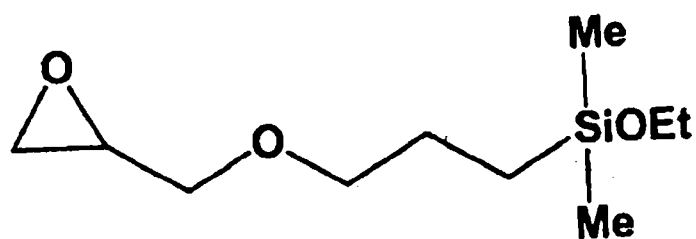
3-環氧丙基氧基丙基 三甲氧基矽烷



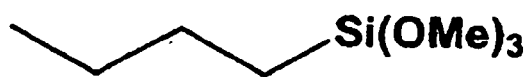
3-環氧丙基氧基丙基 三乙氧基矽烷



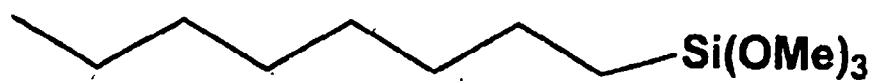
3-環氧丙基氧基丙基 (甲基)二乙氧基矽烷



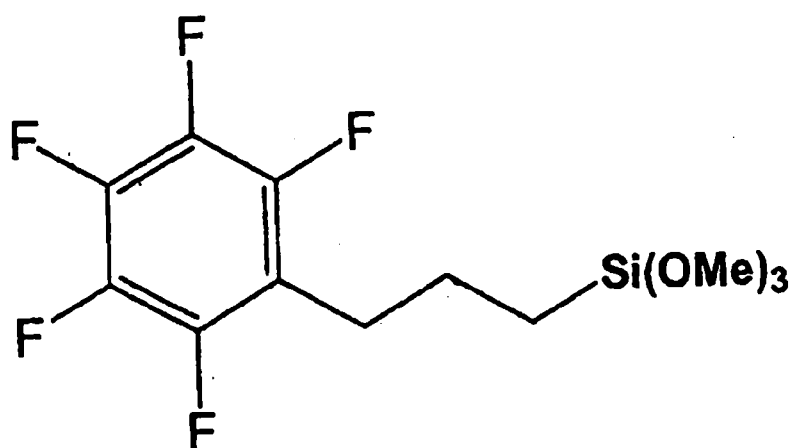
3-環氧丙基氧基丙基 (二甲基)乙氧基矽烷



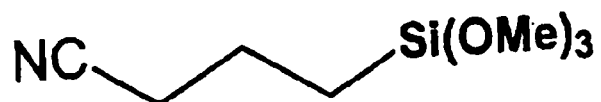
正丁基 三甲氧基矽烷



正辛基 三甲氧基矽烷



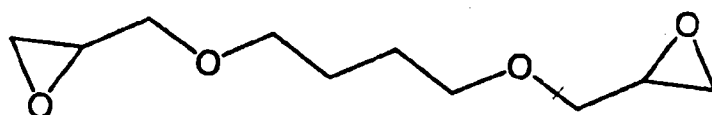
五氟苯基丙基 三甲氧基矽烷



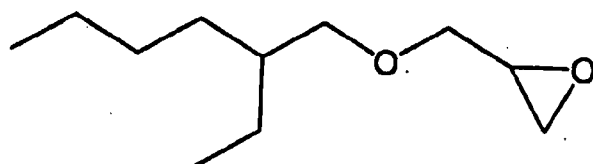
3-氰基丙基 三甲氧基矽烷



1,8-雙(三乙氧基矽烷基)辛烷



丁二醇二環氧丙基醚



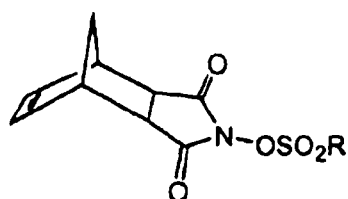
2-乙基己基環氧丙基醚

如本文所述，阻劑成分之各種取代基基團可視需要經取代。經取代之部分係適當地於一個或多個可用位置經例如下列基團取代：鹵素(例如 F、Cl、Br 及/或 I)、硝基、氰基、磺酸基(sulfono)、烷基(包括 C₁₋₁₆ 烷基，以 C₁₋₈ 烷基為較佳)、鹵烷基如氟烷基(例如三氟甲基)及全氟烷基(例如全氟 C₁₋₄ 烷基)、烷氧基(包括具有一個或多個氧鍵聯之 C₁₋₁₆ 烷氧基，以 C₁₋₈ 烷氧基為較佳)、烯基(包括 C₂₋₁₂ 烯基，以 C₂₋₈ 烯基為較佳)、炔基(包括 C₂₋₁₂ 炔基，以 C₂₋₈ 炔基為較佳)、芳基(例如苯基或萘基)、及經取代之芳基(例如經鹵基、烷氧基、烯基、炔基及/或烷基取代之芳基，該等取代基較佳具有上述相應基團之碳原子數)。較佳的經取代之芳基包括經取代之苯基、經取代之萘基及經取代之蒽基。

本發明之光阻劑典型包含樹脂黏合劑及光活性成分及黏著促進成分。舉例而言，較佳之樹脂黏合劑係包含極性官能基如羥基或羧酸酯基(carboxylate)。較佳地，於阻劑組成物中，樹脂黏合劑之使用量係足以使該阻劑以鹼性水溶液顯影。

於許多具體實施例中，較佳者為化學放大型正作用阻劑。已有多種此類阻劑組成物被揭露，例如，於美國專利案第 4,968,581 號、第 4,883,740 號、第 4,810,613 號及第 4,491,628 號，以及加拿大專利申請案第 2,001,384 號中。

使用於本發明中之光阻劑亦包含光活性成分，特別是一種或多種光酸產生劑(亦即，PAG)，該光酸產生劑係以足以在曝光於活化輻射後於該阻劑之塗層中產生潛像之量使用。用於在 193 nm 及 248 nm 成像之較佳 PAG 包括鹽亞胺基磺酸酯(imidosulfonate)，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)及氟烷基(如氟(C₁₋₁₈ 烷基))；例如 RCF₂-，其中 R 為視需要經取代之金剛烷基)。

其他已知之 PAG 亦可用於本發明之阻劑中。尤其對於在 193 nm 成像而言，為了提供增加之透明度，通常較佳者為不含有芳香族基之 PAG，如上揭之鹽亞胺基磺酸酯。

其他適用於本發明之光阻劑中的光酸產生劑係包括，例如：鎘鹽，如三氟甲磺酸三苯基鎘、三氟甲磺酸(對第三丁氧基苯基)二苯基鎘、三氟甲磺酸參(對第三丁氧基苯基)鎘、對甲苯磺酸三苯基鎘；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, 6-二硝基苄基酯及對甲苯磺酸 2, 4-二硝基苄基酯；磺酸酯，如 1, 2, 3-參(甲磺醯基氧基)苯、1, 2, 3-參(三氟甲磺醯基氧基)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；乙二醛二肟(glyoxime)衍生物，如雙-0-(對甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二醛二肟及雙-0-(正丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二醛二肟；N-羥基醯亞胺化合物之磺酸酯衍生物，如 N-羥基琥珀醯亞胺甲磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺三氟甲磺酸酯；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-甲氧基萘基)-4, 6-雙(三氟甲基)-1, 3, 5-三吡。可使用一種或多種此等 PAG。

根據本發明使用之阻劑的視需要之添加劑較佳為添加鹼(added base)，尤其是氫氧化四甲基銨(TBAH)或乳酸四甲基銨，其可增加經顯影之阻劑浮雕影像的解析度。對於在 193 nm 成像之阻劑而言，較佳之添加鹼為氫氧化四甲基銨之乳酸鹽以及多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。該添加鹼係適當地以相對小量使用，例如相對於總固體為約 0.03 至 5 重量%。

根據本發明使用之光阻劑亦可含有其他視需要之材

料。舉例而言，其他視需要之添加劑包括抗條紋劑、塑化劑及加速劑等。除了填料及染料可以相對較大濃度(例如，為阻劑乾燥成分之總重量的約 5 至 30 重量%)存在外，此等視需要之添加劑典型係以較小濃度存在於光阻劑組成物中。

根據本發明使用之光阻劑通常係藉由下列已知方法製備。舉例而言，本發明之阻劑可藉由將光阻劑之成分溶解於適當溶劑中而製備為塗覆組成物，該溶劑為諸如二醇醚如 2-甲氧基乙基醚(二乙二醇二甲醚)、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，其中乳酸乙酯為較佳者；丙酸酯，尤其是丙酸甲酯、丙酸乙酯及乙氧基丙酸乙酯；賽路蘇酯(Cellosolve ester)如乙酸甲賽路蘇(methyl Cellosolve acetate)；芳香族烴如甲苯或二甲苯；或酮如甲基乙基酮、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量的 5 至 35 重量%間變化。此等溶劑之摻合物亦為適當者。

液體光阻劑組成物可藉由諸如旋塗、浸塗、輥塗或其他習知塗覆技術施加至基板。當旋塗時，可基於所使用之特定旋塗設備、溶液之黏度、旋塗器之速度以及允許旋塗之時間量來調整該塗覆溶液之固體含量，以提供所欲之膜厚度。

根據本發明使用之光阻劑組成物係適當地施加於與塗覆光阻劑有關之製程所習用的基板。舉例而言，該組成

物可施加於用以生產微處理器及其他積體電路組件之矽晶圓或塗覆有二氧化矽之矽晶圓上。亦可適當地使用鋁-氧化鋁、砷化鎵、陶瓷、石英、銅、玻璃基板等。光阻劑亦可適當地施加於抗反射層上，尤其是有機抗反射層。

將光阻劑塗覆於表面上之後，其可藉由加熱移除溶劑而予以乾燥，較佳係加熱至該光阻劑塗層無黏性為止。

之後，將該光阻劑層曝光於成像輻射。可使用浸潤式微影製程。本文所提及之“浸潤式曝光”或其他類似術語意指曝光係以插置於曝光工具與該經塗覆之光阻劑組成物層之間的流體層(如水或具有添加劑之水)進行。

該光阻劑組成物層係適當地圖案化曝光於活化輻射，且曝光能量係取決於該曝光工具及該光阻劑組成物之成分，典型地介於約 1 至 100 mJ/cm² 之範圍內。本文所提及將光阻劑組成物曝光於活化該光阻劑之輻射係意指該輻射可藉由諸如引發該光活性成分之反應(如由光酸產生劑化合物產生光酸)而於該光阻劑中形成潛像。

如上所述，光阻劑組成物較佳係藉由短曝光波長(尤其是次-400 nm、次-300 nm 及次-200 nm 之曝光波長)予以光活化，其中，特佳之曝光波長為 I-線(365 nm)、248 nm 與 193 nm 以及 EUV。

曝光之後，該組成物之膜層較佳係於約 70°C 至約 160°C 之溫度範圍烘烤。之後，較佳係藉由使用水性鹼性顯影劑處理而使該膜顯影，該水性鹼性顯影劑為諸如氫氧化四級銨溶液如氫氧化四烷基銨溶液；各式胺溶液，較佳為

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；醇胺如二乙醇胺或三乙醇胺；以及環狀胺如吡咯、吡啶等。

本發明之光阻劑及方法可使用於廣泛應用中，包括例如用於製造薄膜磁頭(如 3 至 5 μm)、磁碟、CD 遮罩、以及後端植入(back-end implant)。

本發明之光阻劑亦可適用於在半導體晶圓上形成金屬凸塊。此加工製程可包括：a)將本發明之光阻劑置於半導體晶圓上，較佳提供厚膜塗層，例如 50 μm 或更厚之經乾燥阻劑塗層；c)將該光阻劑組成物層成像式曝光於光化輻射，包括次-300 nm 或次-200 nm 之輻射，尤其是 248 nm 及 193 nm；d)使該經曝光之光阻劑組成物層顯影，以提供圖案化區域；e)將金屬沈積於圖案化區域中；以及 f)移除該經曝光之光阻劑組成物，以提供具有金屬凸塊之半導體晶圓。

於此凸塊形成方法中，係將光阻劑層成像，藉以於光敏層中形成孔洞(aperture)，例如貫孔(via)。於此製程中，光敏層係置於電子裝置上的導電層上。光敏組成物的曝光與後續顯影係於該光敏組成物中提供了經定義之通孔(hole)(貫孔)，並暴露出下方導電層。因此，該製程的下一個步驟為使用該經定義之通孔(貫孔)來沈積金屬或金屬合金凸塊。此金屬沈積可藉由無電或電解沈積製程實施。電解金屬沈積為較佳者。於電解金屬沈積製程中，電子裝置基板(亦即，半導體晶圓)係作用為陰極。

於沈積金屬或金屬合金之前，可藉由濺鍍、無電沈積等來沈積諸如適合作為焊料、導電層者，例如銅或鎳，以形成凸塊下金屬(under-bump-metal)。此凸塊下金屬層典型為 1000 至 50,000Å 厚，且係作用為後續鍍覆之焊料凸塊的可濕潤基礎(wettable foundation)。

可無電地沈積各種金屬，包括但不限於：銅、錫-鉛、鎳、金、銀、鈀等。可經無電沈積之適當金屬及金屬合金包括但不限於：銅、錫、錫-鉛、鎳、金、銀、錫-銻、錫-銅、錫-鈹、錫-銮、錫-銀、鈀等。此等金屬鍍覆為該技術領域中具有通常知識者所熟知，且可輕易地由各種來源取得，例如羅門哈斯(Rohm and Haas)。

於一具體實施例中，在半導體晶圓上之金屬沈積物係適用為焊料凸塊。因此，較佳地，該金屬凸塊為可焊性(solderable)金屬及金屬合金，例如錫、錫-鉛、錫-銅、錫-銀、錫-鈹、錫-銅-鈹、錫-銅-銀等。用於形成焊料凸塊之適當金屬及金屬合金係揭露於美國專利案第 5,186,383 號、第 5,902,472 號、第 5,990,564 號、第 6,099,713 號及第 6,013,572 號中以及歐洲專利申請案第 EP 1 148 548 號(Cheung 等人)中，所有該等案係併入本文作為參考文獻。例示性金屬及金屬合金包括但不限於：錫；具有少於 2 重量%銅(較佳約 0.7 重量%銅)之錫-銅合金；具有少於 20 重量%銀(較佳 3.5 至 10 重量%銀)之錫-銀合金；具有 5 至 25 重量%鈹(較佳約 20 重量%鈹)之錫-鈹合金；以及具有少於 5 重量%銀(較佳約 3.5 重量%銀)、少於 2 重量%

銅(較佳約 0.7 重量%銅)及餘量錫之錫-銀-銅合金。於一具體實施例中，用於鐸錫凸塊之金屬合金係不含鉛，亦即，其含有 ≤ 10 ppm 之鉛。

一般而言，適當之電解金屬鍍覆浴為酸性，且含有酸、一種或多種待沈積金屬之水溶性形式以及視需要之一種或多種有機添加劑，例如亮光劑(加速劑)、載劑(抑制劑)、流平劑、延展性增進劑、濕潤劑、浴安定劑(特別是用於含錫浴)、晶粒細化劑(grain refiner)等。各個視需要之成分的存在與否、類型及含量係依所使用之特定金屬鍍覆浴而變化。此等金屬鍍覆浴通常為商業上可購得者，例如購自希普列公司(Shipley Company)。

於此等製程中，阻劑組成物係作用為不欲受鍍覆之區域的保護層。金屬沉積後，將剩餘之阻劑組成物剝除，例如藉由在約 40 至 69°C 之溫度使用商業上可購得之 N-甲基吡咯啉酮(NMP)系剝除劑剝除。適當之剝除劑可自各種來源購得，例如 Shipley-SVC, Sunnyvale, California。

本文中提及之所有文件皆併入本文作為參考文獻。下述非限制性實施例係例示性說明本發明。

實施例 1：阻劑之製備

藉由混合下述成分(下述 1 至 5)而製備光阻劑，其中，各含量係以阻劑總重量的重量%表示。

1. 樹脂。光阻劑之樹脂為甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷基酯/甲基丙烯酸 β -羥基- γ -丁內酯/甲基丙烯酸氰基-降莢酯之三元共聚物，基於流體光阻劑之總重量，其存在

量為 10./80 重量%。

2. 光酸產生劑化合物(PAG)。PAG 為全氟丁烷磺酸第三丁基苯基四亞甲基鎢，基於流體光阻劑之總重量，其存在量為 2.5 重量%。

3. 鹼性添加劑。鹼性添加劑為 N-烷基己內醯胺，基於光阻劑組成物之總重量，其存在量為 0.017 重量%。

4. 黏著促進成分。黏著促進成分為 3-環氧丙基氧基丙基三乙氧基矽烷，基於光阻劑之總重量，其存在量為 2.5 重量%。

5. 溶劑。溶劑為乳酸乙酯，其係以阻劑之餘量提供。

實施例 2：微影加工

將實施例 1 所調配之阻劑組成物旋塗於 SiON 晶圓表面上，並經由真空加熱板於 90°C 軟烤 60 秒。阻劑塗層係透過光罩於 193 nm 曝光，接著將經曝光之塗層於 110°C 進行曝光後烘烤。然後將經塗覆之晶圓以 0.26N 氫氧化四丁基銨水溶液處理，以顯影成像之阻劑層。

於光阻劑浮雕影像形成後，使基板(連同阻劑遮罩)暴露於高能量(> 20 eV, 減壓環境)磷離子植入加工。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

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：099143924

※ 申請日：099/12/15

※IPC 分類：G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/075 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

光阻劑及其使用方法

PHOTORESISTS AND METHODS FOR USE THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明提供新穎光阻劑，該新穎光阻劑包括含 Si 成分且係特別適用於離子植入微影應用。本發明之光阻劑可對下方無機表面例如 SiON、氧化矽、氮化矽及其他無機表面展現良好黏著性。

三、英文發明摘要：

New photoresist are provided that comprises an Si-containing component and that are particularly useful for ion implant lithography applications. Photoresists of the invention can exhibit good adhesion to underlying inorganic surfaces such as SiON, silicon oxide, silicon nitride and other inorganic surfaces.

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：

本案無代表化學式

七、申請專利範圍：

1. 一種提供經離子植入之半導體基板的方法，包含：

提供其上塗覆有化學放大型正作用光阻劑組成物之浮雕影像的半導體基板；

其中，該光阻劑包含樹脂、光活性成分及黏著促進成分，該黏著促進成分包含 3-環氧丙基氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙基氧基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙基氧基丙基(二甲基)乙氧基矽烷、正丁基三甲氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、五氟苯基丙基三甲氧基矽烷、3-氰基丙基三甲氧基矽烷、1,8-雙(三乙氧基矽烷基)辛烷、丁二醇二環氧丙基醚或 2-乙基己基環氧丙基醚，其中，該樹脂不含有(i)環氧基，及(ii)苯基或其他芳香族基，以及其中，該光活性成分不含有芳香族基；以及

施加離子至該基板。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該黏著促進成分為有機成分且具有小於 1000 之分子量。

3. 一種經塗覆之基板，包含：

其上塗覆有化學放大型正作用光阻劑組成物之浮雕影像的半導體晶圓，該化學放大型正作用光阻劑組成物包含樹脂、光活性成分及黏著促進成分；以及

該晶圓具有經施加之摻雜劑離子

其中，該黏著促進成分包含 3-環氧丙基氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙基氧基丙基三乙氧基矽烷、3-

環氧丙基氧基丙基(二甲基)乙氧基矽烷、正丁基三甲氧基矽烷、正辛丁基三甲氧基矽烷、五氟苯基丙基三甲氧基矽烷、3-氟基丙基三甲氧基矽烷、1,8-雙(三乙氧基矽烷基)辛烷、丁二醇二環氧丙基醚或 2-乙基己基環氧丙基醚；其中，該樹脂不含有(i)環氧基，及(ii)苯基或其他芳香族基，以及

其中，該光活性成分不含有芳香族基。

4. 一種形成光阻劑浮雕影像之方法，包含：

(a)將包含樹脂、光活性成分及黏著促進成分之光阻劑施加至基板，該黏著促進成分包含 3-環氧丙基氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙基氧基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙基氧基丙基(二甲基)乙氧基矽烷、正丁基三甲氧基矽烷、正辛丁基三甲氧基矽烷、五氟苯基丙基三甲氧基矽烷、3-氟基丙基三甲氧基矽烷、1,8-雙(三乙氧基矽烷基)辛烷、丁二醇二環氧丙基醚或 2-乙基己基環氧丙基醚，其中，該樹脂不含有(i)環氧基，及(ii)苯基或其他芳香族基，以及其中，該光活性成分不含有芳香族基；以及

(b)將該光阻劑塗層曝光於 193 nm 之圖案化活化輻射。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之方法，其中，該光阻劑組成物係施加至無機表面。

6. 一種光阻劑組成物，包含：

樹脂、光活性成分及黏著促進成分，

其中，該黏著促進成分包含 3-環氧丙基氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙基氧基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙基氧基丙基(二甲基)乙氧基矽烷、正丁基三甲氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、五氟苯基丙基三甲氧基矽烷、3-氰基丙基三甲氧基矽烷、1,8-雙(三乙氧基矽烷基)辛烷、丁二醇二環氧丙基醚或 2-乙基己基環氧丙基醚，其中，該樹脂不含有(i)環氧基，及(ii)苯基或其他芳香族基，以及其中，該光活性成分不含有芳香族基。