



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213467 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100122500

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 27 日

(51)Int. Cl. : C09D7/14 (2006.01)

G03F7/075 (2006.01)

G03F7/40 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/28 美國

12/845,236

(71)申請人：A Z 電子材料美國股份有限公司 (美國) AZ ELECTRONIC MATERIALS USA CORP.
(US)

美國

(72)發明人：吳恒鵬 WU, HENGPENG (CN)；李猛 LI, MENG (CN)；曹毅 CAO, YI (CN)；殷建 YIN, JIAN (US)；李東官 LEE, DONGKWAN (KR)；洪聖恩 HONG, SUNGEUN (KR)；邦尼斯可 瑪格麗特 PAUNESCU, MARGARETA (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：5 共 50 頁

(54)名稱

用於塗覆光阻圖樣之組合物

A COMPOSITION FOR COATING OVER A PHOTORESIST PATTERN

(57)摘要

本發明係關於一種用於塗覆光阻圖樣之含水組合物，其包含至少一個矽部分及至少一個胺基之第一水溶性化合物及含至少 1 個羧酸基之第二化合物。本發明進一步係關於使用該新穎發明之方法。

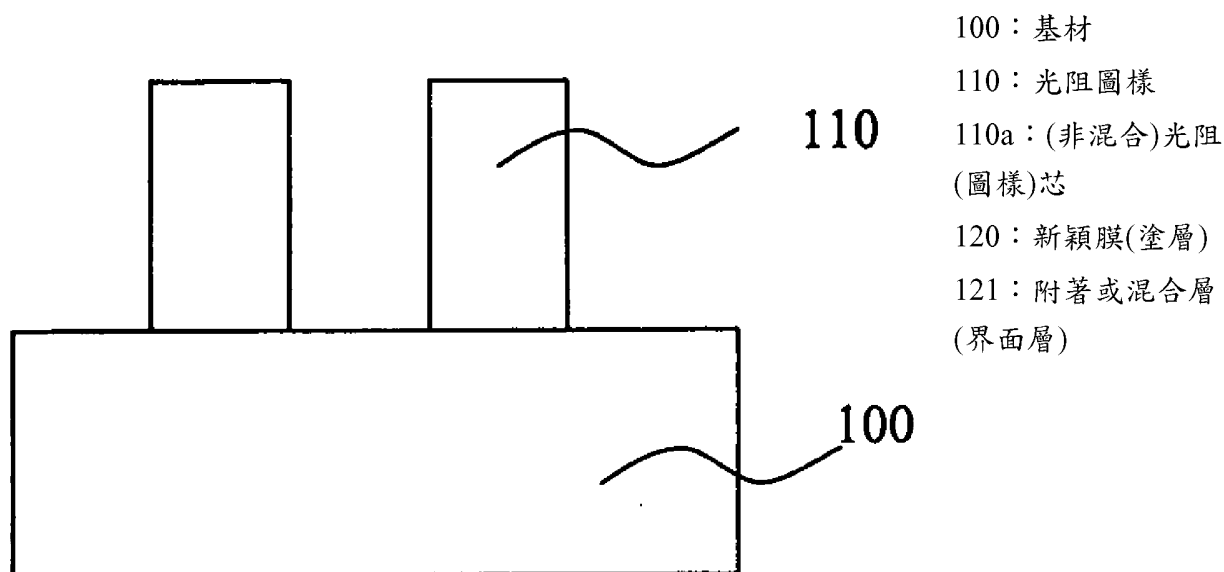


圖 4A

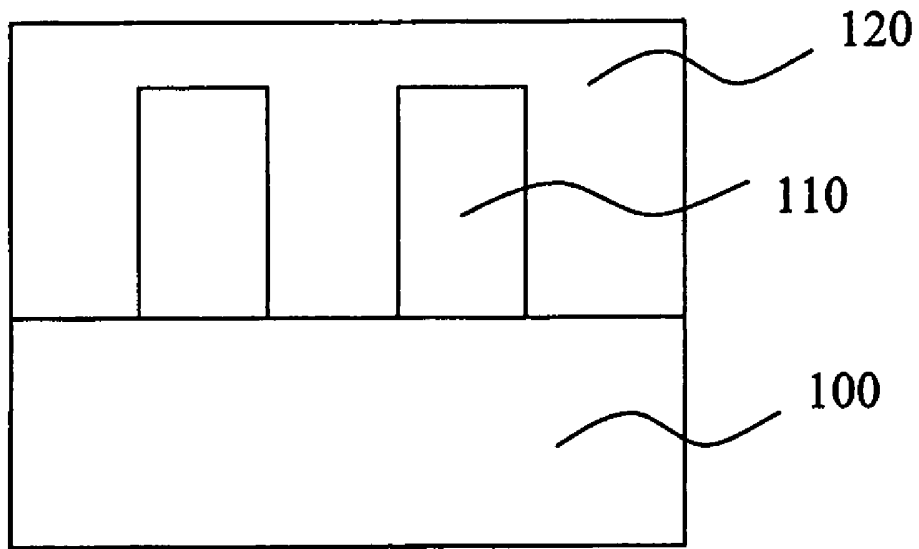


圖 4B

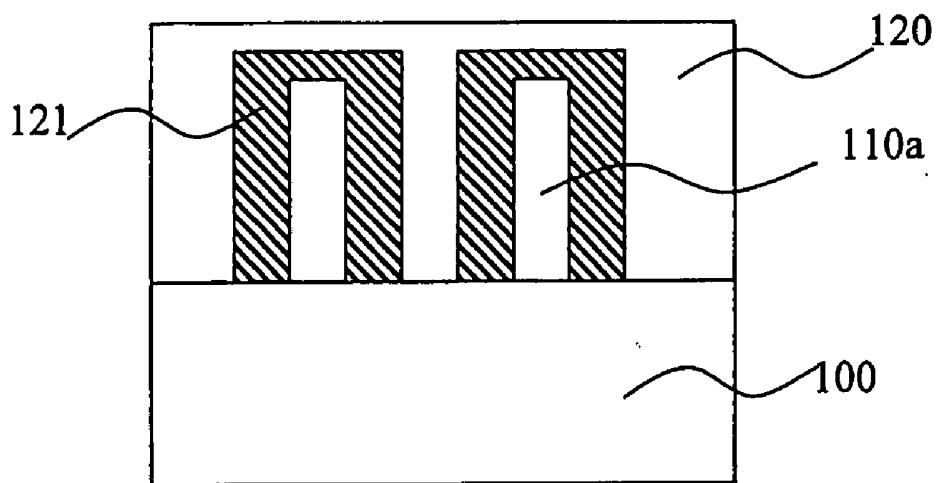


圖 4C

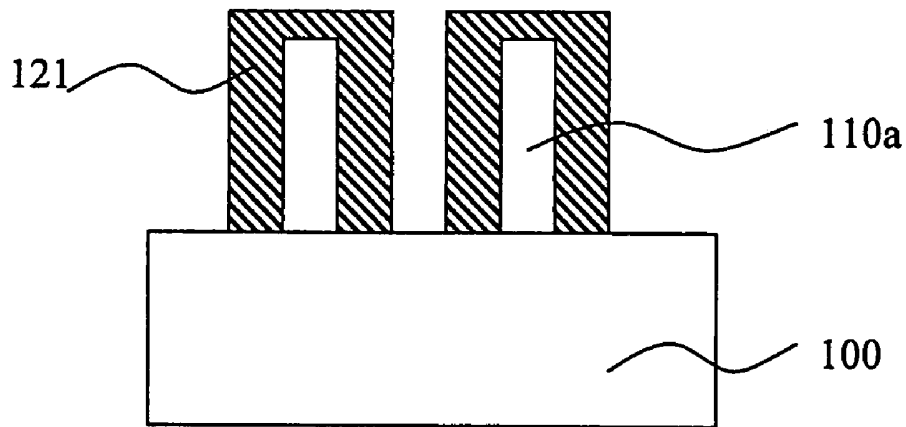


圖 4D

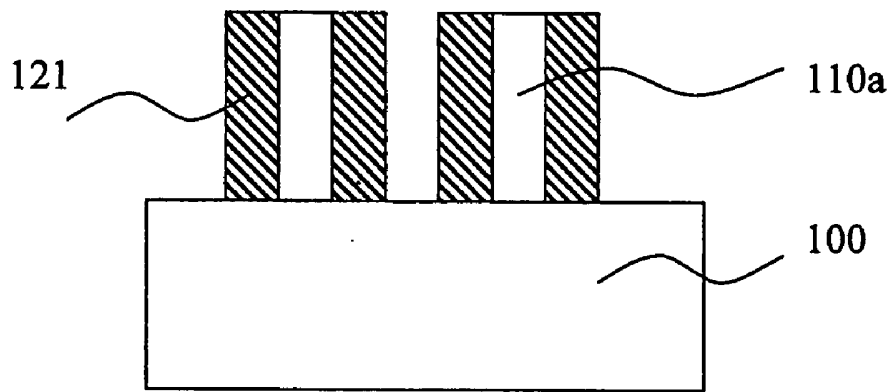


圖 4E

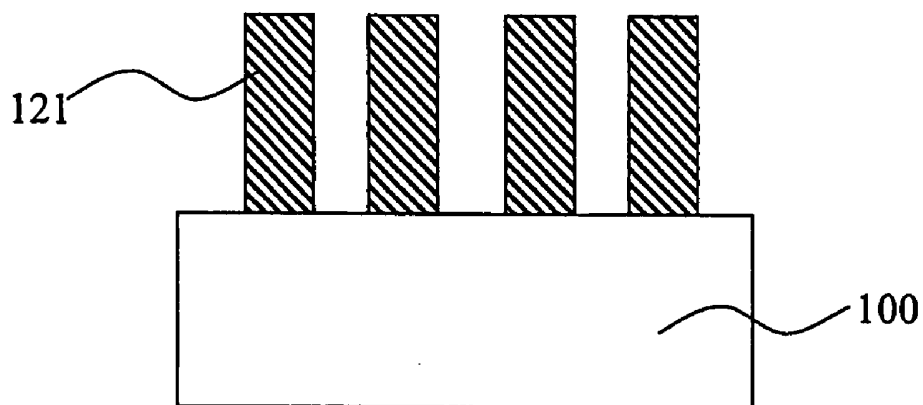


圖 4F



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213467 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100122500

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 27 日

(51)Int. Cl. : **C09D7/14 (2006.01)**

G03F7/075 (2006.01)

G03F7/40 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/28 美國

12/845,236

(71)申請人：A Z 電子材料美國股份有限公司 (美國) AZ ELECTRONIC MATERIALS USA CORP.
(US)

美國

(72)發明人：吳恒鵬 WU, HENGPENG (CN)；李猛 LI, MENG (CN)；曹毅 CAO, YI (CN)；殷建 YIN, JIAN (US)；李東官 LEE, DONGKWAN (KR)；洪聖恩 HONG, SUNGEUN (KR)；邦尼斯可 瑪格麗特 PAUNESCU, MARGARETA (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：5 共 50 頁

(54)名稱

用於塗覆光阻圖樣之組合物

A COMPOSITION FOR COATING OVER A PHOTORESIST PATTERN

(57)摘要

本發明係關於一種用於塗覆光阻圖樣之含水組合物，其包含含至少一個矽部分及至少一個胺基之第一水溶性化合物及含至少 1 個羧酸基之第二化合物。本發明進一步係關於使用該新穎發明之方法。

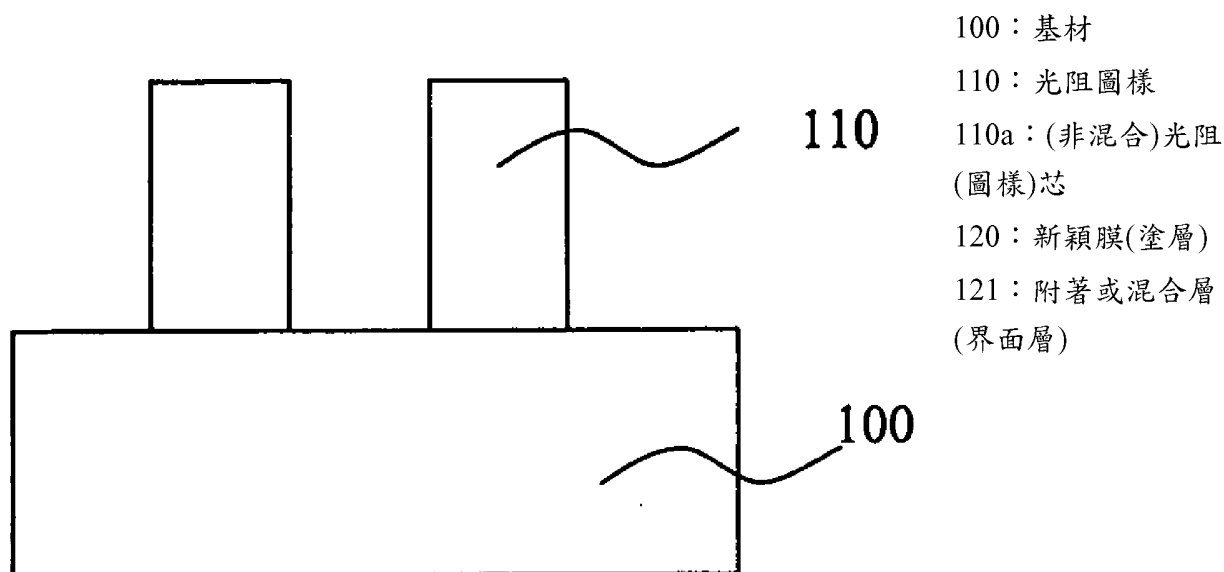


圖 4A

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於塗覆光阻圖樣以改良微影性能之新穎組合物且亦關於一種使用此種塗層於基材上製造圖樣之方法。

【先前技術】

半導體技術中積體電路之緻密化伴隨著需要在該等積體電路中製造極精細互連。一般藉由使用微影技術於光阻塗層中形成圖樣來建立超精細圖樣。一般而言，在該等方法中，首先將光阻組合物膜之薄塗層施用於基材(諸如用於製造積體電路之矽晶圓)。然後烘烤該經塗覆基材以蒸發光阻組合物中之任何溶劑及將該塗層固定於該基材上。接著使該基材之經烘烤塗覆表面經過輻射成像曝光。該輻射曝光導致該經塗覆表面之曝光區域中產生化學轉變。目前，微影法中常用之輻射類型為可見光、紫外(UV)光、電子束及X射線輻射能。於該成像曝光之後，利用顯影液處理該經塗覆基材以溶解並移除光阻劑之經輻射曝光或未曝光區域。

積體電路之小型化要求在光阻劑中印刷越來越窄之尺寸。已發展多種技術來縮小光阻劑尺寸，該等技術之實例為多層式塗層、抗反射塗層、相移光罩、於越來越短之波長下具光敏性之光阻劑等。

印刷較小尺寸之一種重要方法係仰賴於光阻劑圖像頂部形成薄層之技術，該技術加寬該光阻劑圖像然減小相鄰光

阻圖樣間之空間尺寸。可使用該窄化的空間來蝕刻並界定基材或用以沉積材料(諸如金屬)。該雙層技術可將甚小尺寸界定為微電子裝置製程之部分，而不必重調配新的光阻化學品。該頂部塗層或收縮材料可為無機層(諸如介電材料)，或其可為有機性，諸如可交聯聚合材料。

介電收縮材料包括氧化矽、氮化矽、氮氧化矽、旋塗材料或化學氣相沉積材料。有機聚合塗層中，該等塗層在酸存在下經歷交聯反應，由此黏著於光阻劑表面，然在頂部收縮塗層尚未交聯處被移除。製造半導體裝置之一種方法中，基材具有經頂層塗覆之圖案化光阻劑，然後將該光阻劑曝露於光並加熱，以使該光阻劑中之光生酸擴散通過該頂層且可接著交聯該頂層。該酸擴散通過該頂塗層之程度決定交聯層之厚度。使用可溶解聚合物之溶液移除未交聯之頂層部分。

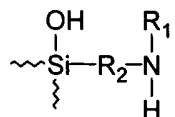
【發明內容】

本發明係關於一種用於塗覆光阻圖樣之含水塗覆組合物，其包含含矽部分及胺基之化合物及含羧酸基之化合物。含胺基之聚合物特別適用於塗覆對輻射(諸如於193 nm及157 nm下)敏感之光阻劑，其中該光阻劑聚合物包含可與胺基反應之基團。除了胺基之外亦包含矽基之聚合物提供相對於不含矽之光阻劑耐乾蝕刻性增加之反應層。本發明之目標係於圖像光阻劑上形成混合層及/或附著層。該等混合及/或附著層提供不同於該光阻劑之化學及物理性質。在一情況中，由於存有矽部分，故在適宜之蝕刻氣

圖下，混合及/或附著層提供充分之乾蝕刻選擇性或該等混合及/或附著層與適用於許多應用(例如雙重圖案化)之光阻劑間之差異性。此外，混合及/或附著層可穩定光阻圖樣且進一步增加該光阻圖樣之尺寸。已出人意料地發現使用該新穎塗覆組合物得到改良的圖樣清晰度、較高的解析度、圖像光阻劑之穩定圖樣形成及高耐蝕刻性。新穎組合物亦可用以使光阻圖樣之表面摻有自該新穎組合物之塗層擴散之矽部分，其中該摻雜表面具有比未摻雜光阻劑表面高之耐乾蝕刻性。

本發明係關於一種用於塗覆光阻圖樣之含水組合物，其包含含至少一個矽部分及至少一個胺基之第一水溶性化合物及含至少1個羧酸基之第二化合物。本發明進一步係關於使用該新穎發明之方法。

本發明亦關於一種用於塗覆光阻圖樣之含水組合物，其包含含至少一個矽部分及至少一個胺基之第一水溶性化合物及含至少2個羧酸基之第二化合物，其中該第一化合物係由如下結構1給出，



其中R₁係選自氫、C₁-C₈烷基及C₁-C₆羰基烷基，R₂係選自C₁-C₁₂脂族伸烷基、C₁-C₁₂羰基脂族伸烷基、C₁-C₁₂羰基胺基脂族伸烷基及C₁-C₁₂胺基脂族伸烷基及 $\sim$ 為至該第一化合物之其餘部分之連接點。

【實施方式】

本發明係關於一種包含至少一個矽部分及至少一個胺基之化合物之含水矽塗覆組合物。該胺基為一級或二級胺基。該新穎組合物可進一步包含至少一個羧酸基或至少2個羧酸基之化合物。

本發明亦關於一種製造微電子裝置之方法，其包括於圖像光阻圖樣之頂部形成矽塗覆材料層，使接近光阻劑界面之該塗覆材料之一部分反應，然後利用移除液移除該矽塗覆材料之未反應的可溶部分。該移除液可為水或鹼性水溶液。

本發明亦關於一種圖樣形成方法，其包括以下步驟：於基材上形成具有光阻劑結構之第一光阻圖樣，於該第一光阻圖樣上施用新穎塗覆組合物以形成覆蓋該第一光阻圖樣之塗層，利用移除液使該塗層顯影，由此於該第一光阻圖樣上形成附著塗層，乾式蝕刻該光阻劑表面以完全移除該光阻圖樣頂部之該附著塗層，然後移除該第一光阻圖樣，由此於該基材上形成該附著層之圖樣。該移除液可為水或鹼性水溶液。

本發明亦關於一種製造微電子裝置之方法，其包括於圖像光阻圖樣之頂部形成矽塗覆材料層，使矽部分擴散進入該光阻圖樣繼而利用移除液移除該矽塗覆材料。該移除液可為水或鹼性水溶液。

圖像光阻圖樣係依據熟習此項相關技藝者習知之方法形成於基材上。

光阻劑可為用於半導體工業中之任何類型。存在兩種光

阻劑組合物類型(負性及正性)。當使負性光阻劑組合物進行輻射成像曝光時，經輻射曝光之光阻劑組合物區域變得較不溶於顯影液中(例如，發生交聯反應)，而該光阻劑塗層之未曝光區域仍相對可溶於此種溶液中。因此，利用顯影液處理經曝光的負性光阻導致移除光阻劑塗層之非曝光區域及於該塗層中建立負像，由此曝露出其上沉積光阻劑組合物之下伏基材表面之期望部分。

另一方面，當使正性光阻劑組合物進行輻射成像曝光時，經輻射曝光之光阻劑組合物之該等區域變得更易溶於顯影液中，而未經曝光之該等區域仍相對不溶於顯影液中。因此，利用顯影液處理經曝光之正性光阻劑導致移除塗層之經曝光區域及於光阻劑塗層中建立正像。同樣地，曝露出下伏表面之期望部分。

光阻劑解析度係定義為光阻劑組合物可在曝光及顯影之後以高度圖像邊緣銳度自光罩轉移至基材之最小特徵。目前，在許多製造應用中，需要小於半微米左右的光阻劑解析度。此外，幾乎始終期望經顯影的光阻劑壁輪廓相對於基材接近垂直。光阻劑塗層之經顯影與未顯影區域間之該等分界將轉換為光罩圖像於基材上之精確圖樣轉移。此點變得極具關鍵性，因為推向小型化使得裝置之臨界尺寸減小。

一般而言，光阻劑包含聚合物及光敏化合物。光阻劑系統之實例為(但不限於)清漆型酚醛樹脂/重氮基萘醌、羥基苯乙烯/鎢鹽之共聚物、封端聚羥基苯乙烯/鎢鹽之共聚

物、環脂族聚合物/鎘鹽、氟聚合物/鎘鹽等。習知於436 nm至13.5 nm之波長下使用該等光阻劑。可使用可形成圖像之任何類型之光阻劑。將光阻劑塗覆於基材上，且烘烤該光阻劑塗層以移除大體上所有塗覆溶劑。然後使該塗層曝光於適宜波長之光，繼而利用適宜之顯影液顯影。亦可採用習知之奈米壓印技術來形成光阻圖像。

一旦於基材上界定光阻圖樣，即將本發明之新穎矽組合物塗覆於具有該光阻圖樣之基材上。該塗層可與光阻劑表面反應形成不溶於含水移除液之界面附著層。該界面附著層可於室溫(未加熱)下形成或可藉由將基材於適宜溫度下加熱適宜時間而形成。可於約75°C至約250°C(或約80°C至約160°C)範圍內加熱形成該附著層。新穎組合物之胺基與光阻劑之聚合物反應，其中該光阻劑聚合物含有可與胺基反應之官能基，諸如(但不限於)羧酸、內酯、酸酐及酯。光阻劑中存有之任何酸(諸如光生酸)可幫助於光阻圖樣上形成混合及/或附著層。藉由移除液移除該新穎材料之未反應部分，由此於該光阻圖樣上形成混合及/或附著保形層。該移除液可為水溶液(諸如去離子水或鹼性水溶液)，其中該鹼可為四甲基氫氧化銨。

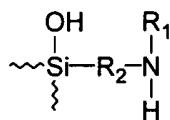
作為一實例，圖4A至4F例示使用新穎塗覆組合物獲得正型自對準雙重圖樣之方法。圖4A顯示形成於基材100上之光阻圖樣110(諸如接觸孔或溝槽或線/空間)。將新穎水溶液旋塗於該光阻圖樣110上以形成如圖4B所示之塗層120。然後，可於約75°C至約250°C，或約80°C至約160°C，

或110°C至140°C之不同溫度下將嵌入膜120內之光阻圖樣110之整個堆疊加熱約60秒，如圖4C所示。由此形成該附著或混合層121。於烘烤之後，可藉由於移除液中顯影移除該過多膜120，而僅於光阻圖樣110a之表面上留下界面層121，如圖4D所示。表面附著及與光阻材料之混合均貢獻於該留存的界面薄層。其具有不同於光阻圖樣之蝕刻性質且可用作蝕刻光罩。可藉由兩步蝕刻乾式蝕刻外側具有界面層121之該非混合光阻圖樣芯110a。第一步驟為回蝕刻，其移除沉積於光阻圖樣頂部之該層121，如圖4E所示，留下該光阻110曝露於蝕刻氣體。第二步驟為藉由使用富O₂蝕刻化學品移除光阻。由於該層121及該光阻110於O₂蝕刻條件下具有高蝕刻選擇性，故該光阻芯110a被移除且於該光阻圖樣之兩側上留下源自新穎塗層之結構，如圖4F所示。該方法之結果係形成最終雙重圖樣。

圖5A至5D例示使用新穎材料摻雜光阻圖樣之方法。於基材100上形成光阻圖樣110(諸如接觸孔或溝槽或線/空間)。將新穎水溶液130旋塗於該光阻圖樣110上。然後，可於110°C至140°C之不同溫度下將該基材加熱60秒。於烘烤之後，可藉由於去離子水(DI水)中顯影移除過多的新穎膜120，而僅於光阻圖樣110之表面上留下薄界面層131。表面附著及與光阻材料之混合均貢獻於該殘留的界面薄層。藉由最優化該新穎組合物之組分及/或於鹼性水性顯影液中替代於DI水中顯影，附著層可經最優化以形成幾(1至5)奈米以下之極薄層或達到移除該附著層且僅殘留混合

摻雜光阻表面層之點。然後，該光阻圖樣可於乾式蝕刻期間用作蝕刻光罩，因為摻雜光阻表面現包含相對未摻雜光阻劑更高之矽濃度。在此情況中，該光阻圖樣之尺寸尚無變化。

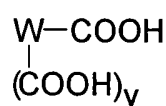
用於在光阻圖樣上形成塗層之本新穎組合物包含至少一個矽部分及至少一個胺基之第一水溶性化合物，其中該胺基係選自一級胺基(NH₂)或二級胺基(NH)。該組合物進一步包含至少1個羧酸基或至少2個羧酸基之第二化合物。該第一化合物中之該矽部分僅相對於不含矽之有機化合物(尤其相對於光阻劑)提供高耐乾蝕刻性。該第一水溶性化合物可為矽氧烷(Si-O)或矽烷(Si-Si)部分之寡聚物或聚合物，且進一步包含選自一級胺或二級胺之胺基。該第一化合物中該官能基之一實例係由如下結構1給出，



其中R₁係選自氫、C₁-C₈烷基及C₁-C₆羧基烷基，R₂係選自C₁-C₁₂脂族伸烷基、C₁-C₁₂羧基脂族伸烷基、C₁-C₁₂羧基胺基脂族伸烷基及C₁-C₁₂胺基脂族伸烷基及 $\sim$ 為至該第一化合物之其餘部分之連接點。在一實施例中，R₁為H、CH₃、CH₂CH₃、CH₂CH₂CH₃及CH(CH₃)CH₃。在一實施例中，R₂為CH₂、CH₂CH₂及CH₂CH₂CH₂。可藉由水解含胺基矽烷及部分縮合聚合製備該第一化合物。該第一化合物之特定實例可為聚(胺基甲基矽氧烷)、聚(2-胺基乙基矽氧烷)、聚(3-胺基丙基矽氧烷)。圖1及2提供可用以製備本發

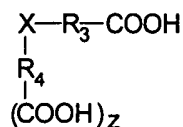
明之該第一化合物之該等含胺基矽烷之實例。該第一化合物可為由含胺基矽烷之混合物製得之共聚物。該第一化合物可進一步為由含胺基矽烷及不含胺基之矽烷製得之共聚物。不含胺基之矽烷之實例為具有以下之矽烷：經取代及未經取代之烴、經取代及未經取代之含氧烴、經取代及未經取代之含羰基烴、經取代及未經取代之含羰基之含氧烴、經取代及未經取代之含羧基烴、經取代及未經取代之含羧基之含氧烴等。其他實例為四甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷。更多實例示於圖3中。

該新穎組合物包含以上胺基矽烷化合物及含至少一個羧酸之第二化合物。可使用任何有機單羧酸。該有機單羧酸可進一步包含矽基團。該第二化合物可包含至少2個羧酸基，且視需要進一步包含矽基團。該第二化合物可為水溶性。單獨該第二化合物未必具水溶性，然在該新穎組合物中變為水溶性。該第二化合物之一實例係由結構2給出，



(2)

其中W為連接基及y為0、1、2或3。在一實施例中，y為1、2或3。在一實施例中，y為1。W可為任何有機或矽有機部分。W可為諸如選自C₁-C₁₂脂族伸烷基、C₁-C₁₂羰基脂族伸烷基、C₁-C₁₂羰基矽脂族伸烷基及C₁-C₁₂矽脂族伸烷基之烴部分。該第二化合物之另一實例係由結構3給出，



(3)

其中 R_3 與 R_4 係獨立地選自 C_1 - C_{12} 脂族伸烷基， X 為直接價鍵或連接基， z 為 0、1、2 或 3。 X 可為任何有機或矽有機部分。 X 可為諸如選自 C_1 - C_{12} 脂族伸烷基、 C_1 - C_{12} 羰基脂族伸烷基、 C_1 - C_{12} 羰基矽脂族伸烷基及 C_1 - C_{12} 矽脂族伸烷基之烴部分。在一實施例中， z 為 1、2 或 3。在一實施例中， z 為 1。在一實施例中， z 為 1， X 係選自 C_1 - C_{12} 羰基矽脂族伸烷基及 C_1 - C_{12} 矽脂族伸烷基，及 R_3 與 R_4 係獨立地選自 C_1 - C_{12} 脂族伸烷基。

該第二化合物可舉以下(但不限於以下)為例：甲酸、乙酸、丙酸、(三甲基甲矽烷基)乙酸、丁酸、戊酸、異丁酸、草酸、丙二酸、甲基丙二酸、乙基丙二酸、琥珀酸、己二酸、戊二酸、馬來酸、...、聚丙烯酸聚甲基丙烯酸等。含有矽及羧酸基之該第二化合物之其他實例為 1,3-雙(3-羧丙基)四甲基二矽氧烷、1,3-雙(3-羧丙基)四乙基二矽氧烷、1,3-雙(2-羧乙基)四甲基二矽氧烷、1,3-雙(2-羧乙基)四乙基二矽氧烷、1,3-雙(羧甲基)四甲基二矽氧烷、1,3-雙(羧甲基)四乙基二矽氧烷、經(3-羧丙基)封端之聚二甲基矽氧烷、經(3-羧丙基)封端之聚二乙基矽氧烷、經(2-羧乙基)封端之聚二甲基矽氧烷、經(2-羧乙基)封端之聚二乙基矽氧烷、經(羧甲基)封端之聚二甲基矽氧烷及經(羧甲基)封端之聚二乙基矽氧烷。

在該新穎組合物之一實施例中，該組合物包含含至少一個矽部分及至少一個脂族烷基一級胺($-\text{NH}_2$)之第一化合物及含至少2個羧酸基之第二化合物。該組合物為水溶液，其中該等第一及第二化合物均個別具水溶性或可共同溶於該水溶液中。

在該新穎組合物之另一實施例中，該組合物包含含至少一個矽部分及一脂族烷基一級胺之第一化合物及含2個羧酸基之第二矽氧烷(SiOSi)化合物。該組合物為水溶液，其中該等第一及第二化合物均溶於該水溶液中或可溶於該水溶液中。

該第一化合物之實例為聚(胺基甲基矽氧烷)、聚(2-胺基乙基矽氧烷)及聚(3-胺基丙基矽氧烷)。

該第二化合物之實例為甲酸、乙酸、丙酸、(三甲基甲矽烷基)乙酸、丁酸、戊酸、異丁酸、草酸、丙二酸、甲基丙二酸、乙基丙二酸、琥珀酸、己二酸、戊二酸、馬來酸等。其他實例為聚丙烯酸聚甲基丙烯酸。含有矽及羧酸基之該第二化合物之其他實例為1,3-雙(3-羧丙基)四甲基二矽氧烷、1,3-雙(3-羧丙基)四乙基二矽氧烷、1,3-雙(2-羧乙基)四甲基二矽氧烷、1,3-雙(2-羧乙基)四乙基二矽氧烷、1,3-雙(羧甲基)四甲基二矽氧烷、1,3-雙(羧甲基)四乙基二矽氧烷、經(3-羧丙基)封端之聚二甲基矽氧烷、經(3-羧丙基)封端之聚二乙基矽氧烷、經(2-羧乙基)封端之聚二甲基矽氧烷、經(2-羧乙基)封端之聚二乙基矽氧烷、經(羧甲基)封端之聚二甲基矽氧烷及經(羧甲基)封端之聚二乙基

矽氧烷。

本發明之該新穎組合物可額外包含提供形成良好薄膜能力之一或多種表面活性劑。該等表面活性劑之實例包括乙炔醇、乙炔二醇、乙炔醇之聚乙氧化物、乙炔二醇之聚乙氧化物等。該等乙炔醇及乙炔二醇之實例包括(例如)3-甲基-1-丁炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇等。該等表面活性劑可單獨或以其至少兩者之混合物使用。相對於本發明組合物總重量，其摻混量通常為50至2,000 ppm及較佳為100至1,000 ppm。可使用之適宜表面活性劑之更多實例為獲自 Air Products(Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA, USA)之 Surfyrol® 485，獲自 DIC(DIC Corporation, Tokyo, Japan)之 Megaface® Exp TF2066、Megaface® F-553，獲自 Gelest(Gelest Corp., Morrisville, PA, USA)之 DBE-712。

該組合物中第二化合物對第一化合物之比率可影響塗層之性能。一般而言，越高的比率於光阻圖樣表面上產生越低的附著。第二化合物與第一化合物之相對負載量可由該第二化合物中之COOH基對該第一化合物中之胺基之莫耳比更精確地定義。COOH基對胺基之莫耳比可為1:20至3:2或1:20至11:10，或為1:5至1:1。對於需要厚附著層之應用而言，比率較低為較佳，其中對於附著而言，該胺基係游離的。為形成摻雜光阻層，比率較高為較佳，其中該胺基

大體上經中和。

該新穎組合物之矽含量可為該組合物中固形物之5重量%以上，或10重量%以上，或15重量%以上，或20重量%以上。

烷基意指具有期望碳原子數及價數之直鏈、支鏈或環狀烷基。該烷基一般為脂族且可為環狀或無環(即非環狀)。適宜之無環基可為甲基、乙基、正-或異丙基、正、異、或第三丁基、直鏈或支鏈戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基及十六烷基。除非另外規定，否則烷基係指1至10個碳原子部分。環狀烷基可為單環或多環。單環烷基之適宜實例包括經取代之環戊基、環己基及環庚基。取代基可為文中所述之任何無環烷基。適宜之雙環烷基包括經取代之雙環[2.2.1]庚烷、雙環[2.2.2]辛烷、雙環[3.2.1]辛烷、雙環[3.2.2]壬烷及雙環[3.3.2]癸烷及類似物。三環烷基之實例包括三環[5.4.0.0.^{2,9}]十一烷、三環[4.2.1.2.^{7,9}]十一烷、三環[5.3.2.0.^{4,9}]十二烷及三環[5.2.1.0.^{2,6}]癸烷。如文中所述，該等環狀烷基可具有任何無環烷基作為取代基。

伸烷基為衍生自前文所提及任何烷基之二價烷基。當提及伸烷基時，其等包括伸烷基主碳鏈中經(C₁-C₆)烷基取代之伸烷基鏈。伸烷基亦可在伸烷基部分中包含一或多個炔基，其中炔基係指三鍵。實質上，伸烷基係以二價烴基作為主鏈。因此，二價無環基可為亞甲基、1,1-或1,2-伸乙基、1,1-、1,2-、或1,3-伸丙基、2,5-二甲基己烯、2,5-二

甲基-己-3-炔等。類似地，二價環狀烷基可為1,2-或1,3-伸環戊基、1,2-、1,3-、或1,4-伸環己基及類似物。二價三環烷基可為前文中所提及之任何三環烷基。本發明中，一特別有用之三環烷基為4,8-雙(亞甲基)-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷。

在第一化合物為聚合物之實施例中，第一化合物之聚合物之重量平均分子量(Mw)為約500至30,000，或為800至10,000，或為1,000至8,000。

該新穎組合物包含如文中所述之第一化合物及第二化合物，其中取決於該等化合物之物理參數及該等化合物之不同化學組成，第一化合物濃度係介於約1重量%至約50重量%，或2重量%至10重量%，或4重量%至8重量%範圍內。可將可與水混溶之添加劑及/或其他溶劑添加至該組合物中。製備該第一化合物期間所產生之水解副產物通常為醇。該等醇可殘留於該組合物中作為共溶劑。可添加諸如醇(特定言之係乙醇及異丙醇)之溶劑。

光阻劑組合物包含聚合物、光活性化合物及溶劑。特別適宜之光阻劑為彼等包含具有可與新穎塗覆聚合物之胺基反應之官能基之聚合物者。儘管不希望受到理論之約束，然咸信該胺基與官能基反應而與光阻劑聚合物鍵結並形成界面層，此舉穩定光阻圖樣且亦增加該光阻劑之總尺寸。一般而言，含有諸如羧酸、內酯、酸酐及酯之基團之光阻劑聚合物為較佳，且該等聚合物最常用於適於在193 nm及157 nm下成像之光阻劑中。含有諸如羧酸、內酯、酸酐、

酯之官能基之光阻劑聚合物及光阻劑系統描述於以下專利案中且係以引用的方式併入本文中：US 2001/0044070、US 5,843,624、US 6,147,249及US 6,447,980。明確言之，US 2001/0044070描述可構成光阻劑聚合物之一部分之包含多種類型之內酯基的單體單元(更明確言之係丙烯酸內酯)。

含有酸酐基之光阻劑聚合物可為以馬來酸酐及富馬酸酐為例之彼等。

包含至少一個具有酯基之單元之光阻劑聚合物係以烷基酯或脂環族酯(較佳三級酯(諸如第三丁酯、2-烷基-2-金剛烷基酯、2-甲基-2-金剛烷基酯、2-乙基-2-金剛烷基酯等))為例。

至目前為止，有若干種主要深紫外線(uv)曝光技術已有效改進小型化及248 nm、193 nm、157及13.5 nm之該等輻射。針對248 nm之光阻劑一般係以諸如描述於US 4,491,628及US 5,350,660中之經取代之聚羥基苯乙烯及其共聚物/鎘鹽為主。另一方面，用於200 nm以下曝光之光阻劑需求非芳族聚合物，因為芳族化合物於此波長下為不透明的。US 5,843,624及US 6,866,984揭示適用於193 nm曝光之光阻劑。一般而言，含脂環族烴之聚合物係用於200 nm以下曝光之光阻劑。脂環族烴係基於許多原因而併入該聚合物中，主要係因其等具有改良耐蝕刻性之相對高的碳對氫比，其等亦於低波長下提供透明度且其等具有相對高的玻璃轉變溫度。US 5,843,624揭示藉由馬來酸酐與

不飽和環狀單體之自由劑聚合獲得之用於光阻劑之聚合物。可使用任何已知類型之193 nm光阻劑，諸如描述於US 6,447,980及US 6,723,488中之彼等，且該等專利案係以引用的方式併入本文中。

環烯烴係併入於聚合物主鏈中且可為任何含有不飽和鍵之經取代或未經取代之多環烴。可由一或多種具有不飽和鍵之環烯烴單體合成該聚合物。該等環烯烴單體可為經取代或未經取代之原冰片烯或四環十二烯。該環烯烴上之取代基可為脂族或環脂族烷基、酯、酸、羥基、腈或烷基衍生物。該環烯烴單體可選自第三丁基原冰片烯羧酸酯(BNC)、羥乙基原冰片烯羧酸酯(HNC)、原冰片烯羧酸(NC)、第三丁基四環[4.4.0.1.^{2,6}1.^{7,10}]十二-8-烯-3-羧酸酯及第三丁氧基羰基甲基四環[4.4.0.1.^{2,6}1.^{7,10}]十二-8-烯-3-羧酸酯；更佳地，該等環烯烴係選自第三丁基原冰片烯羧酸酯(BNC)、羥乙基原冰片烯羧酸酯(HNC)及原冰片烯羧酸(NC)。

較佳之丙烯酸酯單體可選自甲羥戊酸內酯甲基丙烯酸酯(MLMA)、甲羥戊酸內酯丙烯酸酯(MLA)、2-甲基金剛烷基甲基丙烯酸酯(MAdMA)、2-甲基金剛烷基丙烯酸酯(MAdA)、2-乙基金剛烷基甲基丙烯酸酯(EAdMA)、2-乙基金剛烷基丙烯酸酯(EAdA)、甲基丙烯酸異茨酯、丙烯酸異茨酯、3-羥基-1-甲基丙烯醯氧基金剛烷、3-羥基-1-丙烯醯氧基金剛烷、3,5-二羥基-1-甲基丙烯醯氧基金剛烷、3,5-二羥基-1-丙烯醯氧基金剛烷、β-甲基丙烯醯氧基-γ-丁內

酯、 β -丙烯醯氧基- γ -丁內酯、 α -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯、 α -丙烯醯氧基- γ -丁內酯、原冰片烯內酯甲基丙烯酸酯、原冰片烯內酯丙烯酸酯。更佳地，該等丙烯酸酯單體係選自甲羥戊酸內酯甲基丙烯酸酯 (MLMA)、甲羥戊酸內酯丙烯酸酯 (MLA)、2-甲基金剛烷基甲基丙烯酸酯 (MAdMA)、2-甲基金剛烷基丙烯酸酯 (MAdA)、2-乙基金剛烷基甲基丙烯酸酯 (EAdMA)、2-乙基金剛烷基丙烯酸酯 (EAdA)、3-羥基-1-甲基丙烯醯氧基金剛烷、3-羥基-1-丙烯醯氧基金剛烷、 α -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯、 α -丙烯醯氧基- γ -丁內酯、原冰片烯內酯甲基丙烯酸酯、原冰片烯內酯丙烯酸酯。環狀酸酐較佳為馬來酸酐。

光阻劑聚合物之實例為聚(2-甲基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共- β -丁內酯甲基丙烯酸酯)、聚(2-甲基-2-金剛烷基丙烯酸酯-共- β -丁內酯甲基丙烯酸酯)、聚(2-甲基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-甲羥戊酸內酯甲基丙烯酸酯)、聚(2-甲基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-原冰片烯內酯(甲基)丙烯酸酯)、聚(2-甲基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-3-羥基-1-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共- β -丁內酯甲基丙烯酸酯)、聚(2-甲基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-3-羥基-1-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共- α -丁內酯甲基丙烯酸酯)、聚(2-甲基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-3-羥基-1-金剛烷基丙烯酸酯-共- β -丁內酯丙烯酸酯)、聚(2-甲基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-3-羥基-1-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-原冰片烯內酯甲基丙烯酸酯)、聚(原冰片基甲基丙烯酸酯-共-3-羥基-1-

金剛烷基甲基丙烯酸酯-共- β -丁內酯甲基丙烯酸酯)、聚(2-乙基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-3-羥基-1-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-原冰片烯內酯甲基丙烯酸酯)、聚(2-乙基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-3-羥基-1-金剛烷基丙烯酸酯-共- β -丁內酯丙烯酸酯)、聚(2-乙基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-3-羥基-1-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共- α -丁內酯甲基丙烯酸酯)、聚(2-甲基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-2-乙基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-3-羥基-1-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-原冰片烯內酯甲基丙烯酸酯)、聚(2-甲基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-2-乙基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-3-羥基-1-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共- β -丁內酯甲基丙烯酸酯)、聚(2-甲基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-2-乙基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-3-羥基-1-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共- α -丁內酯甲基丙烯酸酯)、聚(2-甲基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共-3-羥基-1-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共- β -丁內酯甲基丙烯酸酯-共-原冰片烯內酯甲基丙烯酸酯)、聚(2-甲基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯-共- β -丁內酯甲基丙烯酸酯-共-原冰片烯內酯甲基丙烯酸酯)。

悉知兩基本類型之在157 nm下具敏感性且以具有氟醇側基之氟化聚合物為主之光阻劑於該波長下為大體上透明。一類157 nm氟醇光阻劑係衍生自含有諸如氟化原冰片烯之基團之聚合物，且係採用金屬催化或自由基聚合與其他透明單體(諸如四氟乙烯)均聚合或共聚合(US 6,790,587及US 6,849,377)。一般而言，該等材料顯示較高吸收力，然因

其之高脂環族含量而具有良好的耐電漿蝕刻性。最近，描述一類157 nm氟醇聚合物，其中該聚合物主鏈係衍生自不對稱二烯(諸如1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羥基-1,6-庚二烯)之環聚合反應(Shun-ichi Kodama等人，「Advances in Resist Technology and Processing XIX」，Proceedings of SPIE 第4690卷，第76頁，2002; US 6,818,258)或氟二烯與烯烴之共聚合反應(US 6,916,590)。該等材料顯示在157 nm下具有可接受的吸光率，然因其相較於氟原冰片烯聚合物之較低之脂環族含量而具有較低的耐電漿蝕刻性。通常可將此兩類聚合物摻合以達到第一類聚合物之高耐蝕刻性與第二類聚合物之157 nm下之高透明性之間的平衡。吸收13.5 nm之極紫外線輻射(EUV)之光阻劑亦為有用的且為技藝中習知。

對於193 nm及157 nm曝光，尤佳者為包含非芳族聚合物、光酸產生劑、視需要之溶解抑制劑、視需要之鹼及溶劑之光阻劑。

光阻劑組合物之光酸產生劑(PAG)係選自於期望曝光波長(較佳193 nm及157 nm)下吸收之彼等。產酸光敏化合物之適宜實例包括(但不限於)離子光酸產生劑(PAG)(諸如重氮鹽、鎂鹽、銻鹽)或非離子PAG(諸如重氮磺醯基化合物、磺醯基氧磺醯亞胺)及硝苄基磺酸酯，然而可使用輻射時產生酸之任何光敏化合物。該等鎂鹽通常係以可溶解於有機溶劑之形式(最常為鎂或銻鹽)使用，其實例為三氟甲磺酸二苯基鎂、九氟丁磺酸二苯基鎂、三氟甲磺酸三苯基

銻、九氟丁磺酸三苯基銻及類似物。可使用之其他輻射時產生酸之化合物為三嗪、噁唑、噁二唑、噻唑、經取代之2-吡喃酮。酚系磺酸酯、雙磺醯基甲烷、雙磺醯基甲烷或雙磺醯基重氮甲烷、三苯基銻叁(三氟甲基磺醯基)甲基化物、三苯基銻雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺、二苯基銻叁(三氟甲基磺醯基)甲基化物、二苯基銻雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺及其同系物亦為可能的候選物。亦可使用光活性化合物之混合物。

在一些情況中，將鹼或光活性鹼添加至光阻劑中以控制圖像光阻劑之輪廓及防止表面抑制效應(諸如T頂)。含氮鹼為較佳，其特定實例為胺，諸如三乙胺、三乙醇胺、苯胺、乙二胺、吡啶、四烷基銨氫氧化物或其鹽。光敏性鹼之實例為二苯基銻氫氧化物、二烷基銻氫氧化物、三烷基銻氫氧化物等。可以相對於光酸產生劑不超過100莫耳%之水平添加該鹼。雖然使用術語鹼添加劑，但移除酸之其他機制亦可行，例如，使用揮發性酸(例如 CF_3CO_2^-)或親核性酸(例如 Br^-)之四烷基銨鹽，其分別藉由在後曝光烘烤期間從膜中揮發出來或藉由使親核部分與酸前驅物碳陽離子反應(例如，第三丁基碳陽離子與溴化物反應形成第三丁基溴)而將酸移除。

亦可使用非揮發性胺添加劑。較佳之胺為具有空間位阻結構以抑制親核反應性同時保持鹼度、低揮發性及於光阻調配物中之溶解性之彼等，諸如質子海綿、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二氮雜二環[5.4.0]-7-十一烯、環烷

胺或諸如描述於US 6,274,286中之聚醚載胺。

用於193 nm及157 nm成像之光阻劑組合物一般係藉由將成分摻合於適宜光阻劑溶劑中而形成。在該較佳實施例中，光阻劑中聚合物之含量較佳為基於固形物(即非溶劑光阻劑組分)重量之90%至約99.5%及更佳約95%至約99%。在該較佳實施例中，光活性化合物係以基於固體光阻劑組分重量之約0.5%至約10%(較佳約4%至約6%)含量存於光阻劑中。在製備光阻劑組合物中，將光阻劑之固體組分與諸如以下之溶劑或溶劑混合物混合：丙二醇單烷醚、丙二醇烷醚乙酸酯、乙酸丁酯、二甲苯、1,3-二(三氟甲基)苯、乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、2-庚酮、乳酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯及乳酸乙酯與3-乙氧基丙酸乙酯之混合物等。

所製得的光阻劑組合物溶液可藉由用於光阻劑技藝之任何習知方法(包括浸塗、噴塗、渦旋塗覆及旋轉塗覆)施用至基材。當進行旋轉塗覆時，例如，在給定所用旋塗設備類型及可用於旋塗過程之持續時間下，可相對固體含量百分比調整光阻劑溶液以提供具期望厚度之塗層。適宜之基材包括矽、鋁、聚合樹脂、二氧化矽、摻雜二氧化矽、氮化矽、鈦、銅、多晶矽、陶瓷、鋁/銅混合物；砷化鎵及其他該等III/V族化合物。光阻劑亦可塗覆於抗反射塗層上。

然後將光阻劑組合物溶液塗覆於基材上，接著於加熱板上於約70°C至約150°C之溫度下將該基材處理約30秒至約

180秒或在對流烘箱中將該基材處理約15至約90分鐘。選擇該溫度處理以減小光阻劑中殘餘溶劑之濃度，然不會引起固體組分之實質熱降解。一般而言，期望使溶劑濃度最小化，且進行該第一溫度處理直到大體上所有溶劑已蒸發及於基材上殘留厚度約0.5 μm (微米)之光阻劑組合物薄塗層為止。在一較佳實施例中，該溫度為約95°C至約160°C，及更佳為約95°C至約135°C。進行該處理直到溶劑移除變化速率變得相對不顯著為止。溫度及時間選擇係取決於使用者所期望的光阻劑性質以及所使用之設備及商業期望的塗覆時間。然後可將塗覆基材成像曝光於光化輻射(例如，紫外輻射(於約100 nm(奈米)至約300 nm之波長下)、x射線、電子束、離子束或雷射輻射)，藉由使用適宜之光罩、底片、模版、模板等而以任何期望圖樣製得。亦可採用奈米壓印來形成圖樣。

然後，於顯影之前使光阻劑經過後曝光二次烘烤或熱處理。該等加熱溫度可為約90°C至約160°C，更佳為約100°C至約130°C。可進行該加熱約30秒至約5分鐘，更佳地，於加熱板上進行約60秒至約90秒或藉由對流烘箱進行約15至約45分鐘。

光阻劑係根據技藝中習知之方法塗覆於基材上，藉由該光阻劑對之敏感之適宜輻射成像曝光，烘烤及顯影。

然後將本發明之新穎材料塗覆於光阻劑上且與該光阻劑反應，而在藉由移除液移除未反應之組合物材料之後形成混合及/或附著混合層。該混合及/或附著層之厚度可為約2

nm至約150 nm，較佳為5 nm至30 nm及更佳為10 nm至30 nm。類似地，該新穎塗層係用來摻雜光阻圖樣表面。塗覆材料與光阻劑間之反應一般係在加熱步驟期間發生，然亦可於室溫下發生。可於加熱板上將該塗覆材料在介於75°C至約250°C，或約80°C至約160°C，或110°C至140°C之間加熱30秒至180秒。於約90°C或約110°C之溫度下加熱該新穎材料不應使該新穎材料之膜固化，因為整體膜之任何固化將使其無法被移除液移除。

使用移除液移除未反應之新穎材料之殘餘部分。該移除液可為水或包含表面活性劑之水溶液，其可進一步包含鹼及/或水可混溶性溶劑。鹼之實例為氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、膽鹼或其混合物。水可混溶性溶劑為(例如)低碳數脂族醇，諸如乙醇或異丙醇；多官能基醇，諸如乙二醇、丙二醇、甘油或其單甲醚(特定言之係丙二醇單甲醚(PGME))。頃發現水溶性非離子表面活性劑及陰離子表面活性劑提供良好的微影結果。非離子表面活性劑之實例為經烷基、氟烷基或芳族基封端之環氧乙烷/環氧丙烷聚合物。陰離子表面活性劑亦顯示優異之微影性能，及該等表面活性劑之實例為較長鏈鏈烷酸之鹽(諸如月桂酸鹽、硬脂酸鹽或庚酸鹽)、烷基或芳烷基磺酸(諸如月桂基磺酸)之鹽或磺酸鹽胺之不同取代鹽或以上類別化合物之部分或完全氟化衍生物。銨、四甲基銨、四乙基銨或其他烷基銨離子為有用之抗衡離子。移除液之實際組成係取決於諸如收縮材料、期望微影性能、材料之相容性、產品規

格等之因素。

移除液係以技藝中悉知之方式施用於基材表面。可利用混拌顯影(puddle development)、浸漬顯影、噴霧顯影或該等技術之任何組合自基材移除化學組合物。改變移除過程之時間及溫度以得到最佳微影性質。例如，期望的微影性質為(a)基材於移除未反應新穎材料後之潔淨度(即：基材不含不溶性沉積物、條狀物、橋狀物等)、(b)垂直壁角度及(c)光滑表面。

一旦如上述方法所界定形成期望狹窄空間時，裝置可進一步視需要經處理。可於該空間中沉積金屬，可蝕刻基材，可平面化光阻劑等。

在另一實施例中，新穎材料係如圖5A至5D所示用以摻雜光阻圖樣，其中加熱形成於該光阻圖樣上之新穎塗覆膜以使矽擴散進入該光阻劑中，然後利用如文中所述之移除液將該層移除。如前文所述，於該光阻圖樣之表面上形成混合摻雜層。

基於所有目的，以上提及之各文獻全文係以引用的方式併入本文中。以下特定實例欲詳細說明製備及利用本發明組合物之方法。然而，該等實例用意不在以任何方式限制或約束本發明之範圍，且不應視為提供為實踐本發明而必須完全採用之條件、參數或值。

實例 1

聚(3-胺基丙基矽氧烷)之合成：將123.9 g DI水加入具有磁力攪拌棒之500 ml燒瓶中。在攪拌下，逐滴添加51.48 g

3-胺基丙基三乙氧基矽烷。添加之後，於室溫下攪拌溶液18小時而獲得清澈溶液。GPC顯示約1060 g/mol之MW。

調配：經由用DI水稀釋以上聚合物溶液製得5.0重量%溶液，然後添加1000 ppm Surfynol® 485表面活性劑(獲自 Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA, USA)。

測試：將該調配物旋塗於6英寸Si晶圓上且以110°C/30 s進行烘烤。然後藉由DI水使該等晶圓顯影30 s。該經烘烤之膜於水顯影之後殘留，顯示該膜固化且無法藉由DI水移除。

實例2

合成：使13.42 g 1,3-雙(3-羧丙基)四甲基二矽氧烷分散於34.3 g DI水中。於攪拌下，逐滴添加19.38 g 3-胺基丙基三乙氧基矽烷。添加之後，於室溫下攪拌溶液24小時而獲得清澈溶液。GPC顯示約1200 g/mol之MW。1,3-雙(3-羧丙基)四甲基二矽氧烷中之COOH對3-胺基丙基三乙氧基矽烷中之NH₂之莫耳比為100：100。

調配：經由用DI水稀釋以上聚合物溶液製得5.0重量%溶液，然後添加1000 ppm Surfynol® 485表面活性劑(獲自 Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA, USA)。

測試：將該調配物旋塗於6英寸Si晶圓上且以110°C/60 s進行烘烤。然後藉由DI水使該等晶圓顯影30 s。藉由DI水完全洗去經烘烤之膜，顯示1,3-雙(3-羧丙基)四甲基二矽氧烷防止聚(3-胺基丙基矽氧烷)於110°C/60 s烘烤下固化。

實例3

調配：將 20.4 g 實例 2 之聚合物溶液及 30.13 g 實例 1 之聚合物溶液與 163.7 g DI 水混合。然後添加獲自 DIC Corporation (Tokyo, Japan) 之 500 ppm Megaface® Exp TF-2066 表面活性劑且藉由 0.2 μm 過濾器過濾調配物。1,3-雙(3-羧丙基)四甲基二矽氧烷中之 COOH 對 3-胺基丙基三乙氧基矽烷中之總 NH_2 之莫耳比為 40 : 100。

測試 1：將該調配物旋塗於個別的 8 英寸 Si 晶圓上，且使一個晶圓以 $110^\circ\text{C}/60\text{ s}$ 進行烘烤及另一個晶圓以 $140^\circ\text{C}/60\text{ s}$ 進行烘烤。然後藉由 DI 水使該等晶圓顯影 30 s。在兩種情況中，經烘烤之膜被完全洗去，顯示未發生固化。

測試 2：使用 193 nm 光阻劑 (AZ®2110P, AZ Electronic Materials Corp., Somerville, NJ, USA) 於個別 8 英寸矽晶圓上產生具有 1:1 節距之 90 nm 線/溝槽圖樣。於 1800 rpm 下，將以上調配物塗覆於該圖樣上，且一個晶圓以 $110^\circ\text{C}/60\text{ s}$ 進行烘烤及第二個晶圓以 $140^\circ\text{C}/60\text{ 秒}$ 進行烘烤，接著水顯影 30 秒。CD 測定顯示光阻劑線寬中之約 15 nm CD 增加，顯示形成附著層。

測試 3：於 1500 rpm 下，將以上調配物旋塗於 8 英寸矽晶圓上，然後將膜於 200°C 下烘烤 60 秒。採用以下條件於純 O_2 電漿中蝕刻該晶圓： O_2 流率為 50 sccm；過程壓力為 0.26 Pa；天線功率為 100 W；觸發器功率為 100 W；及過程時間為 15 秒。對於該材料相對作為參照物之 AZ®2110P 193 nm 光阻劑，獲得 0.08 之相對蝕刻速率，指示該材料具有相對於光阻劑的高蝕刻選擇性。

實例 4

合成：使 9.26 g 1,3-雙(3-羧丙基)四甲基二矽氧烷分散於 37.86 g DI水中。於攪拌下，逐滴添加 33.4 g 3-胺基丙基三乙氧基矽烷。添加之後，使溶液於室溫下攪拌 24 小時以獲得清澈溶液。GPC 顯示 1256 g/mol 之 MW。1,3-雙(3-羧丙基)四甲基二矽氧烷中之 COOH 對 3-胺基丙基三乙氧基矽烷中之總 NH₂ 之莫耳比為 40：100。

調配：利用 DI 水稀釋 5.28 g 之以上聚合物溶液至 31 g 總重量，繼而添加獲自 DIC Corporation (Tokyo, Japan) 之 500 ppm Megaface® Exp TF-2066 表面活性劑。藉由 0.2 μm 過濾器過濾該溶液。

測試 1：將該調配物旋塗於 8 英寸 Si 晶圓上且以 110°C / 60 s 進行烘烤。然後藉由 DI 水使該等晶圓顯影 30 s。經烘烤之膜被完全洗去，顯示於 110°C / 60 s 烘烤下未發生固化。

測試 2：使用 ArF 光阻劑 (AZ®2110P, AZ Electronic Materials Corp., Somerville, NJ, USA) 於 8 英寸矽晶圓上產生具有 1:1 節距之 90 nm 線/溝槽圖樣。於 1800 rpm 下，將以上組合物塗覆於該圖樣上，於 110°C 下烘烤 60 秒，接著水顯影 30 秒。CD 測定顯示光阻劑線寬中之約 15 nm CD 增加，顯示形成附著層。

實例 5

合成：使 21.39 g 1,3-雙(3-羧丙基)四甲基二矽氧烷分散於 87.56 g DI 水中。於攪拌下，逐滴添加 77.24 g 3-胺基丙基三乙氧基矽烷。又添加 9.1 g DI 水之後，於室溫下攪拌

溶液24小時以獲得清澈溶液。GPC顯示1162 g/mol之MW。
1,3-雙(3-羧丙基)四甲基二矽氧烷中之COOH對3-胺基丙基三乙氧基矽烷中之NH₂之莫耳比為40：100。

調配：利用DI水稀釋37.7 g之以上聚合物溶液至240 g之總重量，繼而添加獲自DIC Corporation (Tokyo, Japan)之500 ppm Megaface® Exp TF-2066表面活性劑。藉由0.2 μm過濾器過濾該溶液。

測試：使用ArF接觸孔光阻劑(AZ®2050, AZ Electronic Materials Corp., Somerville, NJ, USA)於8英寸矽晶圓上產生具有不同節距之120 nm接觸孔。於1800 rpm下，將以上含水矽組合物塗覆於該圖樣上，於110°C下烘烤60秒，接著水顯影30秒。CD測定顯示約20 nm的接觸孔直徑減小。

實例6

合成：使5.0 g 1,3-雙(3-羧丙基)四甲基二矽氧烷分散於25 g DI水中。於攪拌下，逐滴添加18.06 g 3-胺基丙基三乙氧基矽烷與1 g四乙氧基矽烷之混合物。添加之後，使溶液於室溫下攪拌24小時以獲得清澈溶液。1,3-雙(3-羧丙基)四甲基二矽氧烷中之COOH對3-胺基丙基三乙氧基矽烷中之NH₂之莫耳比為40：100。GPC顯示1207 g/mol之MW。

調配：利用44.6 g DI水稀釋8.2 g之以上聚合物溶液，繼而添加獲自DIC Corporation (Tokyo, Japan)之500 ppm Megaface® Exp TF-2066表面活性劑。藉由0.2 μm過濾器過濾該溶液。

測試1：將該調配物旋塗於8英寸Si晶圓上且以110°C/60 s進行烘烤。然後藉由DI水使該等晶圓顯影30 s。經烘烤之膜被完全洗去，顯示未發生固化。

測試2：首先使用ArF(193 nm)光阻劑(AZ®2110P, AZ Electronic Materials Corp., Somerville, NJ, USA)於8英寸矽晶圓上產生具有1:1節距之90 nm線/溝槽圖樣。於1800 rpm下面塗覆以上組合物，於110°C下烘烤60秒，接著水顯影30秒。CD測定顯示約20 nm CD增加。

實例7

合成：使19.98 g 1,3-雙(3-羧丙基)四甲基二矽氧烷分散於45.25 g DI水中。於攪拌下，逐滴添加23.35 g 3-胺基丙基三甲氧基矽烷。添加之後，使反應溶液於室溫下攪拌24小時以獲得清澈溶液。GPC顯示1200 g/mol之MW。1,3-雙(3-羧丙基)四甲基二矽氧烷中之COOH對3-胺基丙基三乙氧基矽烷中之NH₂之莫耳比為100：100。

調配：將2 g以上聚合物溶液及5.18 g實例1之聚合物溶液混合且利用DI水稀釋獲得4.7重量%溶液。添加獲自DIC Corporation (Tokyo, Japan)之500 ppm Megaface® Exp TF-2066表面活性劑且藉由0.2 μm過濾器過濾該溶液。此調配物中，COOH對總NH₂之莫耳比為30：100。

測試1：將該調配物旋塗於8英寸Si晶圓上且以110°C/60 s進行烘烤。然後藉由DI水使該等晶圓顯影30 s。經烘烤之膜被完全洗去，顯示未發生固化。

測試2：首先使用ArF光阻劑(AZ®2110P, AZ Electronic

Materials Corp., Somerville, NJ, USA)於8英寸矽晶圓上產生具有1:1節距之90 nm線/溝槽圖樣。於1800 rpm下面塗覆以上組合物，於135°C下烘烤60秒，接著水顯影30秒。CD測定顯示約37 nm CD增加。

實例 8

調配：利用100.1 g DI水稀釋13.99 g實例7之聚合物溶液，且添加獲自DIC Corporation (Tokyo, Japan)之500 ppm Megaface® Exp TF-2066表面活性劑。藉由0.2 µm過濾器過濾該溶液。此調配物中，COOH對NH₂之莫耳比為100：100。

測試2：首先使用ArF光阻劑(AZ®2110P, AZ Electronic Materials Corp., Somerville, NJ, USA)於8英寸矽晶圓上產生具有1:1節距之80 nm線/溝槽圖樣。於1800 rpm/30 s下面塗覆以上組合物，於140°C下烘烤60秒，藉由2.38重量% TMAH顯影液顯影30秒。CD測定顯示無CD變化。然後將該晶圓於光阻溶劑中浸漬60秒。X-SEM顯示該晶圓上之該等圖樣並未消失。此點指示該矽組合物擴散進入該光阻劑中，且即使在藉由TMAH移除液移除附著矽層之後仍保護該等光阻圖樣免遭溶劑侵蝕。

實例 9

調配：藉由將寡聚聚(3-胺基丙基矽氧烷)溶液(22至25重量%水溶液，MW：570 g/mol，Gelest Corp., Morrisville, PA, USA)與DI水混合製得5重量%水溶液。添加1000 ppm Surfynol® 485表面活性劑(獲自Air Products and Chemicals,

Inc., Allentown, PA, USA)。

測試：將該調配物旋塗於6英寸Si晶圓上且以110°C/30 s進行烘烤。然後藉由DI水使該等晶圓顯影30 s。經烘烤之膜於水顯影之後殘留，顯示該膜固化而無法藉由DI水移除。

實例 10

使2.27 g己二酸溶於獲自Gelest (Gelest Corp., Morrisville, PA, USA)之聚(3-胺基丙基矽氧烷)之16.57 g 22至25重量%水溶液中。利用DI水稀釋1.5 g之此混合物至8.3 g之總重量。添加獲自DIC Corporation (Tokyo, Japan)之500 ppm Megaface® Exp TF-2066表面活性劑且藉由0.2 µm過濾器過濾該溶液。

將該調配物旋塗於8英寸Si晶圓上且以110°C/60 s進行烘烤。然後藉由DI水使該等晶圓顯影30 s。經烘烤之膜被完全洗去，顯示於該溫度下，己二酸可防止聚(3-胺基丙基矽氧烷)發生固化。

實例 11

合成：將40.56 g DI水加入具有磁力攪拌棒之250 ml燒瓶中。在攪拌下，逐滴添加19.8 g N-[3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基]乙二胺。添加之後，使溶液於室溫下攪拌19小時而獲得清澈溶液。

調配：經由用DI水稀釋以上聚合物溶液製得5.0重量%溶液，然後添加獲自DIC Corporation (Tokyo, Japan)之500 ppm Megaface® Exp TF-2066表面活性劑。

測試：將該調配物旋塗於6英寸Si晶圓上且以110°C /30 s進行烘烤。然後藉由DI水使該等晶圓顯影30 s。經烘烤之膜於水顯影之後殘留，顯示該膜固化且無法藉由DI水移除。

實例 12

合成：使7.3 g己二酸分散於具有磁力攪拌棒之250 ml燒瓶內之40.17 g DI水中。在攪拌下，逐滴添加11.18 g N-[3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基]乙二胺。添加之後，使溶液於室溫下攪拌19小時而獲得清澈溶液。

己二酸中之COOH對N-[3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基]乙二胺中之總N之莫耳比為100：100。

調配：經由用DI水稀釋以上聚合物溶液製得5.0重量%溶液，然後添加獲自DIC Corporation (Tokyo, Japan)之500 ppm Megaface® Exp TF-2066表面活性劑。

測試：將該調配物旋塗於6英寸Si晶圓上且以140°C /60 s進行烘烤。然後藉由DI水使該等晶圓顯影30 s。經烘烤之膜被DI水完全洗去，顯示於140°C /60 s烘烤下，己二酸防止聚(丙基乙二胺矽氧烷)發生固化。

【圖式簡單說明】

圖1顯示胺基單體之實例。

圖2顯示胺基單體之更多實例。

圖3顯示矽共單體之實例。

圖4A至4F顯示一種使用新穎組合物之方法

圖5A至5D顯示另一種使用新穎組合物之方法。

【主要元件符號說明】

100	基材
110	光阻圖樣
110a	(非混合)光阻(圖樣)芯
120	新穎膜(塗層)
121	附著或混合層(界面層)
130	新穎水溶液
131	薄界面層

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： 100122500

※ 申請日： 100.6.27

※IPC 分類：(2006.01) C09D 7/14

G03F 7/75 (2006.01)

G03F 7/40 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於塗覆光阻圖樣之組合物

A COMPOSITION FOR COATING OVER A PHOTORESIST PATTERN

二、中文發明摘要：

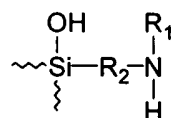
本發明係關於一種用於塗覆光阻圖樣之含水組合物，其包含至少一個矽部分及至少一個胺基之第一水溶性化合物及含至少1個羧酸基之第二化合物。本發明進一步係關於使用該新穎發明之方法。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to an aqueous composition for coating over a photoresist pattern comprising a first water soluble compound comprising at least a silicon moiety and at least one amino group, and a second compound comprising at least 1 carboxylic acid group. The invention further relates to processes for using the novel invention.

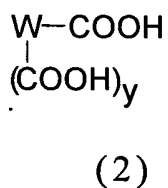
七、申請專利範圍：

1. 一種用於塗覆光阻圖樣之含水組合物，其包含至少一個矽部分及至少一個胺基之第一水溶性化合物及含至少1個羧酸基之第二化合物。
2. 如請求項1之組合物，其中該第二化合物包含至少2個羧酸基。
3. 如請求項1之組合物，其中該第二化合物進一步包含矽部分。
4. 如請求項1之組合物，其中該第一化合物包含如下結構1之部分，



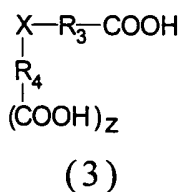
其中R₁係選自氫、C₁-C₈烷基及C₁-C₆羰基烷基，R₂係選自C₁-C₁₂脂族伸烷基、C₁-C₁₂羰基脂族伸烷基、C₁-C₁₂羰基胺基脂族伸烷基及C₁-C₁₂胺基脂族伸烷基及 $\sim$ 為至該第一化合物其餘部分之連接點。

5. 如請求項1之組合物，其中該第二化合物具有結構2，



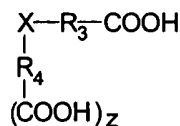
其中W為連接基及y為0、1、2或3。

6. 如請求項1之組合物，其中該第二化合物具有結構3，



其中 R_3 與 R_4 係獨立地選自 C_1 - C_{12} 脂族伸烷基， X 為直接價鍵或連接基， z 為0、1、2或3。

7. 如請求項2之組合物，其中該第二化合物具有結構3，



(3)

其中 R_3 與 R_4 係獨立地選自 C_1 - C_{12} 脂族伸烷基， X 為直接價鍵或連接基， z 為0、1、2或3。

8. 如請求項7之組合物，其中 X 包括矽部分。

9. 如請求項1之組合物，其中該第二化合物中之羧酸基對該第一化合物中之胺基之莫耳比係介於約5：100至約110：100範圍內。

10. 如請求項1之組合物，其在 90°C 下烘烤60秒之後，可於水或鹼性水溶液中顯影。

11. 如請求項1之組合物，其進一步包含選自水、水溶性有機溶劑或其混合物之溶劑。

12. 如請求項1之組合物，其中相對於該組合物中之固形物，該組合物之矽含量係大於5重量%。

13. 如請求項1之組合物，其中該組合物可對光阻劑形成保形附著層。

14. 一種圖樣形成方法，其包括以下步驟：

(a) 於基材上形成第一光阻圖樣，

(b) 於該第一光阻圖樣上施用如請求項1之塗覆組合物以形成覆蓋該第一光阻圖樣之第二塗層；

- (c) 視需要加熱該塗層；然後
 - (d) 使該第二塗覆組合物顯影，藉此移除位於該第一光阻圖樣上之未反應之第二塗層。
15. 一種圖樣形成方法，其包括以下步驟：
- (a) 於基材上形成具有光阻結構之第一光阻圖樣，
 - (b) 於該第一光阻圖樣上施用如請求項1之塗覆組合物以形成覆蓋該第一光阻圖樣之塗層，
 - (c) 使該塗層顯影，由此於該第一光阻圖樣上形成附著塗層；
 - (d) 乾式蝕刻該光阻之表面，以完全移除該光阻圖樣頂部上之該附著塗層；然後
 - (e) 移除該第一光阻圖樣，由此形成位於該基材上之該附著層之圖樣。
16. 如請求項14之方法，其進一步包括在形成該附著層之後進行硬烘烤。
17. 如請求項15之方法，其中該第一光阻圖樣係藉由乾式蝕刻移除。
18. 如請求項15之方法，其中該第一光阻圖樣係藉由有機溶劑移除。
19. 如請求項15之方法，其中該光阻劑係藉由全面性曝光(flood exposure)及於含水鹼性顯影液中顯影而移除。
20. 一種圖樣形成方法，其包括以下步驟：
- (a) 於基材上形成第一光阻圖樣，
 - (b) 於該第一光阻圖樣上施用如請求項1之塗覆組合物

以形成覆蓋該第一光阻圖樣之塗層；

(c) 視需要加熱該塗層；然後

(d) 使第二塗覆組合物顯影，藉此形成混合摻雜型光阻圖樣。

八、圖式：

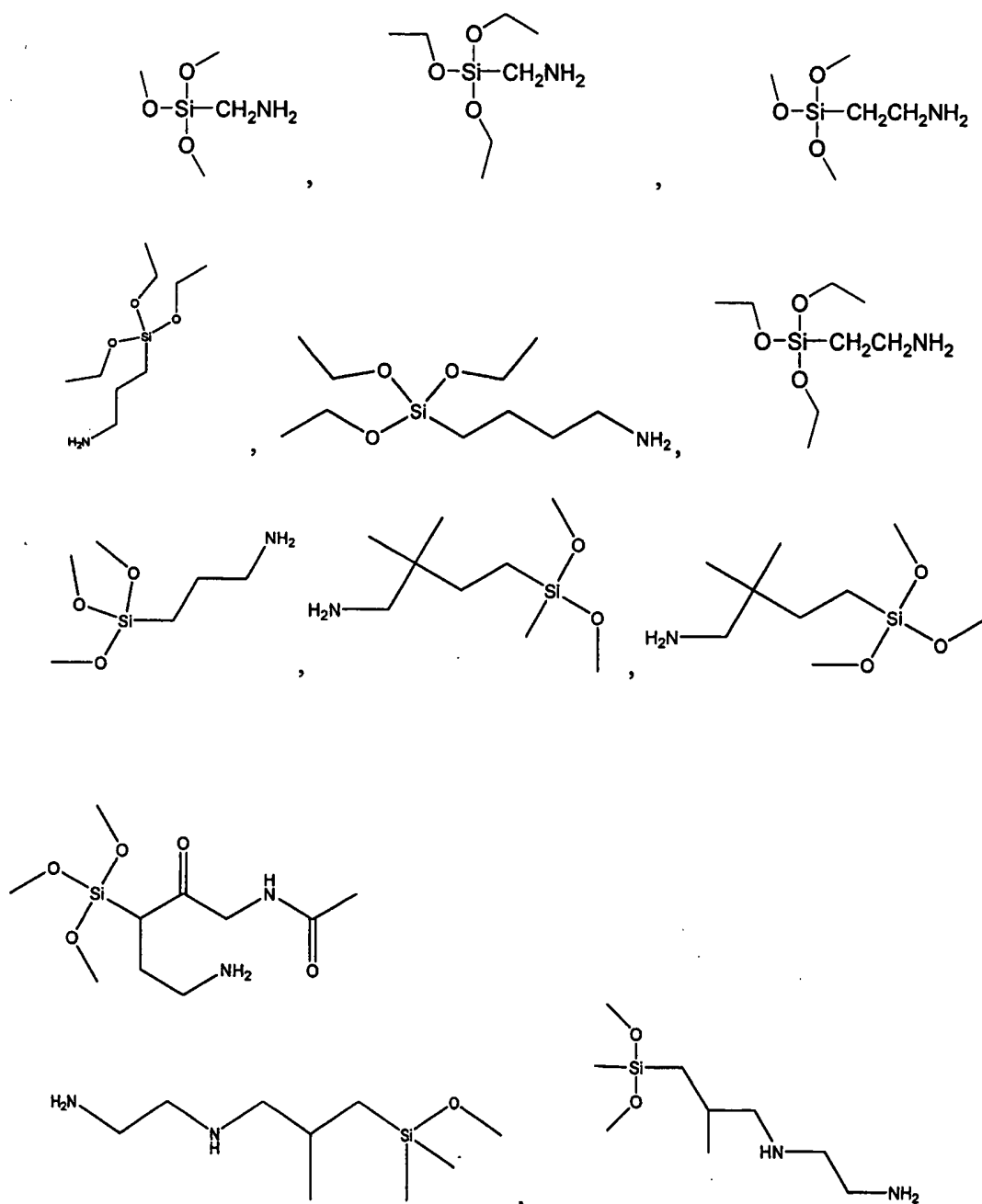


圖 1

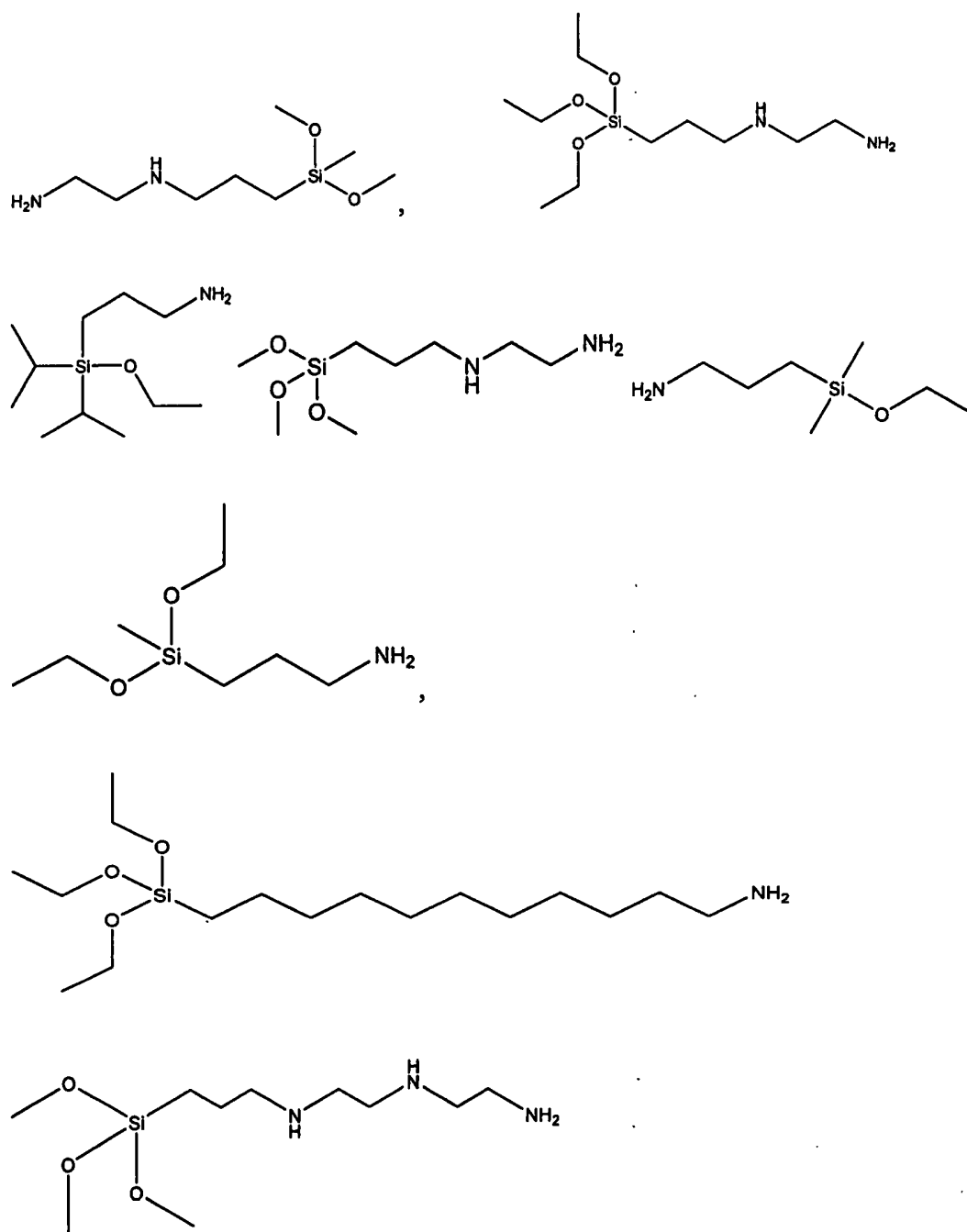


圖 2

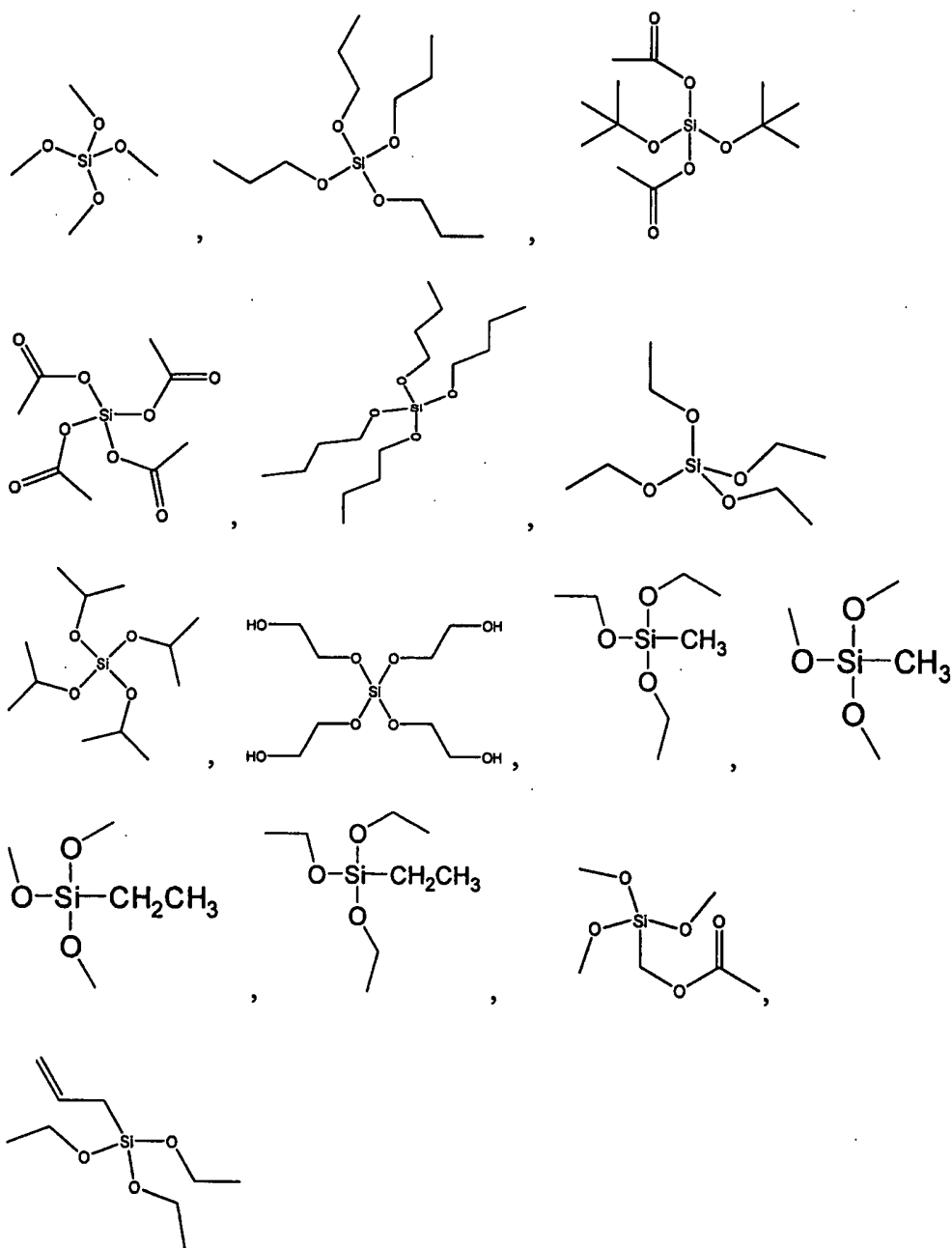


圖 3

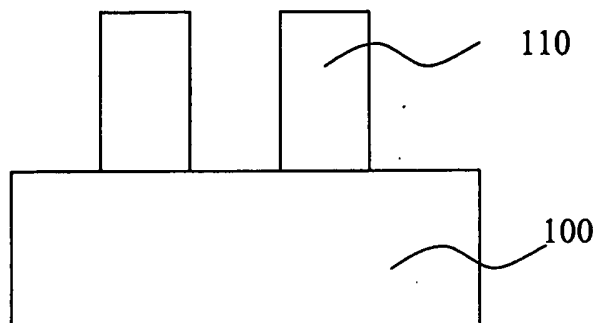


圖 4A

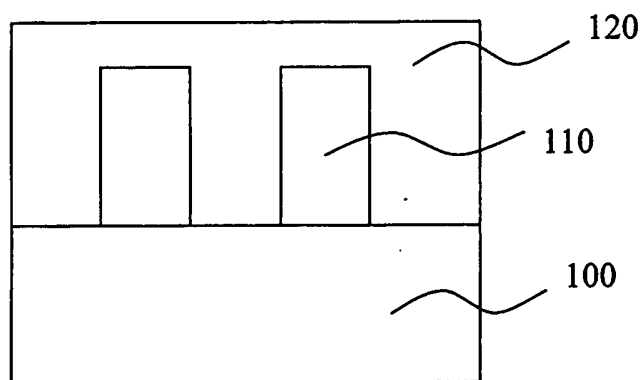


圖 4B

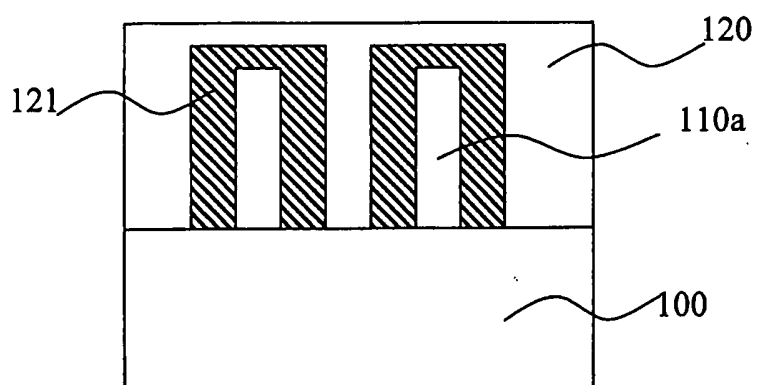


圖 4C

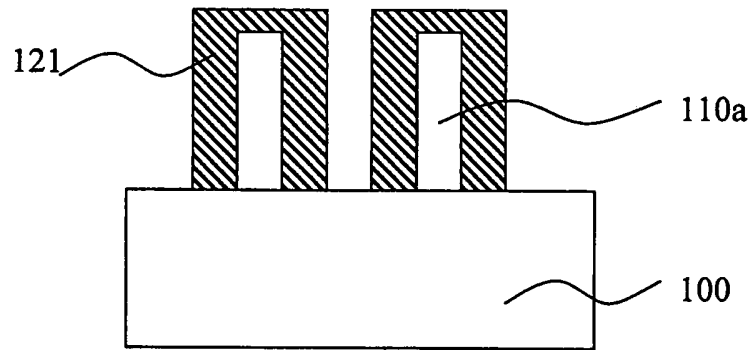


圖 4D

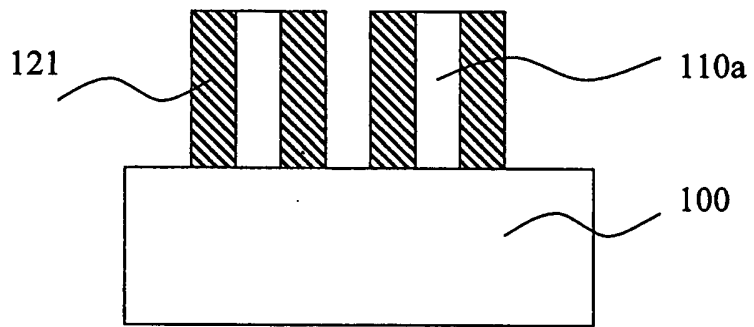


圖 4E

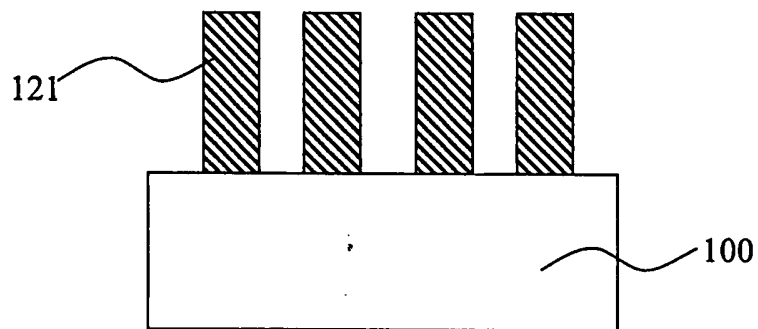


圖 4F

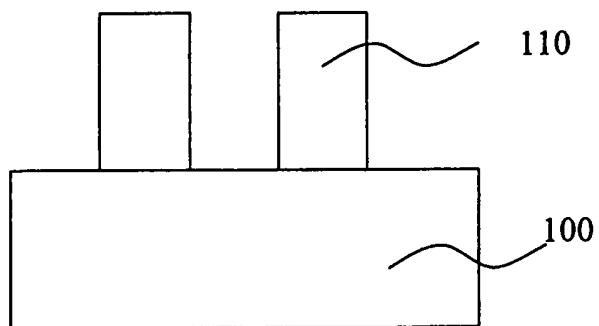


圖 5A

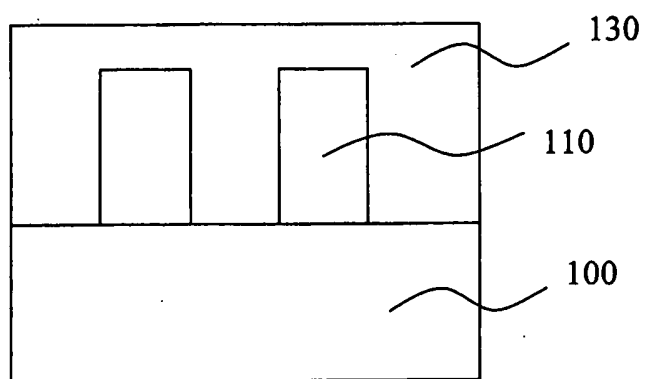


圖 5B

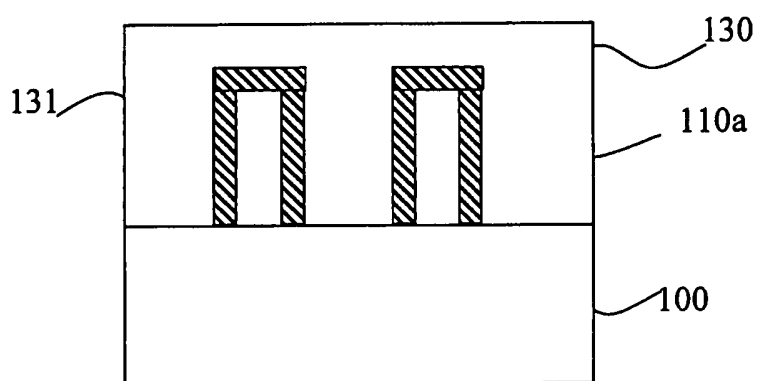


圖 5C

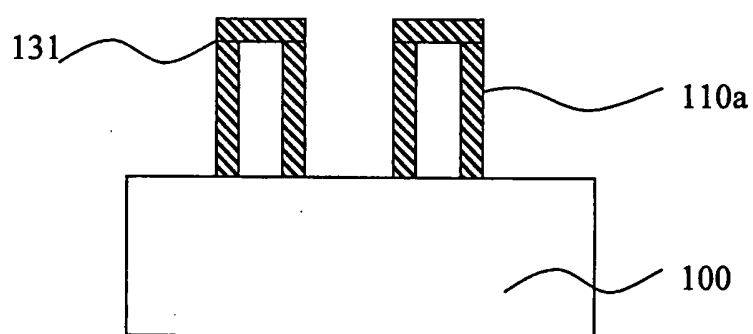


圖 5D

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (4A-4F) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	基材
110	光阻圖樣
110a	(非混合)光阻(圖樣)芯
120	新穎膜(塗層)
121	附著或混合層(界面層)

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)