

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 2002年03月04日 60/361,547（主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係提供一種適合用於短波長成像之負型作用光阻劑組成物，特別是適合用於波長次 200 奈米，例如 193 奈米。本發明之光阻劑係透過交聯或其他溶解度之轉換機制，在塗層的曝光區域以及未曝光區域間形成對比。本發明較佳之光阻劑係包含含有可增進對鹼性水溶液的溶解度之重複單元的樹脂成分。

【先前技術】

光阻劑係用以將圖像轉至基板的感光薄膜。在基板上形成光阻劑塗層，接著透過光罩以活化輻射源使光阻劑層進行曝光。該光罩具有某些區域對活化輻射係不透光，其他區域係活化輻射可穿透。曝光於活化輻射可在光阻劑塗層進行光誘發之化學轉換，將光罩之圖像轉移至光阻劑塗層之基板。曝光後，使光阻劑進行顯影以提供可使基板進行選擇性處理之浮雕影像。

光阻劑可為正型作用或負型作用。就負型作用之光阻劑而言，曝光於活化輻射之塗層區域，其光阻劑組成物之聚合試劑與光活性化合物之間產生聚合或交聯反應。因此，塗層經曝光之區域相較於未曝光區域係較難溶於顯影劑溶液。就正型作用之光阻劑而言，經曝光之區域較易溶於顯影劑溶液中，而未曝光之區域則相對難溶於顯影劑。

光阻劑組成物已揭示於 Deforest, Photoresist Materials and Processes, McGraw Hill Book Company,

New York, ch. 2, 1975 及 Moreau 所著 Semiconductor Lithography, Principles Practices and Materials, Plenum Press, New York, ch. 2 及 4。

儘管一般市售可得的光阻劑適用於許多方面的應用，但一般的光阻劑仍有許多明顯的缺點，特別是在高效能的應用上，例如形成高解析度之次-半微米及次-四分之一微米的特徵。

結果，逐漸增加對於可使用短波長輻射光成像之光阻劑的興趣，包含約 250 奈米或以下，或甚至約 200 奈米或以下，例如波長約 248 奈米 (KrF 雷射所提供) 或 193 奈米 (ArF 曝光工具所提供) 之曝光輻射。參見歐洲公開申請案 EP 915382A2。使用此種短曝光波長能夠形成較小之特徵。因此，在 248 奈米或 193 奈米下曝光可形成極小特徵 (例如，次 0.25 微米) 且圖像解析度良好的光阻劑，符合工業上對較小尺寸電路圖樣 (例如，提供較大的電路密度及提升裝置效能) 的持續性需求。

特別是，目前的光阻劑對於極短曝光波長 (例如，193 奈米) 係高度不透光，而形成解析度不佳之圖像。

迄今，仍致力於正型作用光阻劑之 193 奈米成像。已有某些負型光阻劑在 193 奈米成像之報告。參見美國第 6,146,806、6,140,010、以及 6,103,449 號專利。

因此，仍需要一種新的光阻劑組成物，特別是可以在短波長成像之光阻劑組成物，例如小於 200 奈米之曝光波長，特別是 193 奈米。又，特別需要一種可以在小於 200 奈

米(例如, 193奈米)成像之負型作用光阻劑。

【發明內容】

本發明係提供一種可以在小於 200 奈米波長輻射(特別是 193 奈米輻射)有效成像之新的負型作用光阻劑組成物。

本發明之典型光阻劑係包括樹脂成分以及光活性成分。較佳之光活性成分包括一或多種光酸產生劑化合物。該光阻劑亦可包括分開的交聯劑成分, 例如環氧或胺系化合物; 然而, 此種分開的交聯劑成分在許多較佳系統中並不需要。

具體而言, 於本發明之一觀點, 所形成之光阻劑係含有樹脂成分, 該樹脂成分較佳係表現出下列兩種特性: 1) 對鹼性水溶液的溶解度(亦即, 對鹼性顯影水溶液的溶解度); 以及 2) 在曝光以及未曝光區域間之對比。典型地, 該等特性係由該光阻劑樹脂中不同的重複單元所提供。

用於本發明之光阻劑中的較佳樹脂係含有鹼性水溶液可溶溶解之基團, 該基團係選自: 1) 氟化醇類, 特別是具有 3 至約 8 個碳原子的氟化醇類, 且以具有懸垂之 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟-2-丙醇(亦即, $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})-$ 基團)者為特佳; 2) 內酯類, 例如 γ -丁內酯; 3) 酸酐類, 例如馬來酸酐及衣康酸酐; 以及 4) 磺醯胺類, 包含經一或多個拉電子基團(例如鹵基, 特別是氟基)取代之磺醯胺類, 例如式 $-\text{NHSO}_2-(\text{氟 } \text{C}_{1-8} \text{ 烷基})$ 所示之基團, 如 $-\text{NHSO}_2-\text{CF}_3$ 。

該樹脂之對比特性係藉由數種方法之任一種提供。該

對比特性可使光阻劑塗層經曝光之區域相較於未經曝光之區域較難溶於鹼性顯影水溶液。

較佳之對比形成方法係交聯。具體而言，光阻劑之配方中的一或多種成分曝光至活化輻射後（例如，小於 200 奈米輻射），將硬化、固化及/或形成共價鍵。於一較佳系統中，該樹脂成分含有例如羥基或羧基之基團，該等基團可與該光阻劑中分開的交聯劑成分反應，該交聯劑例如為環氧或胺系添加物，如三聚氰胺或苯代三聚氰二胺 (benzaganamine) 樹脂。

另一較佳之對比形成方法係非交聯之"溶解度轉換"，該種溶解度轉換可使光阻劑塗層經曝光之區域相對於未經曝光之區域較難溶於鹼性顯影水溶液。一較佳溶解度轉換系統包括懸垂之二級或三級醇基，該種醇基會在光產生之酸存在下及視需要之曝光後熱處理後脫除（失去羥基而形成碳-碳雙鍵）。

於本發明之另一觀點，所形成之負型作用光阻劑係含有樹脂成分，該樹脂成分所包括之重複單元包含下列中任一者或兩者：1) 氟化醇類，特別是具有 3 至約 8 個碳原子的氟化醇類，且以具有懸垂之 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟-2-丙醇（亦即， $(CF_3)_2-COH$ 基團）者為特佳；以及 2) 磺醯胺類，包含經一或多個拉電子基團（例如鹵基，特別是氟基）取代之磺醯胺類，例如式 $-NHSO_2-(\text{氟 } C_{1-8} \text{ 烷基})$ 所示之基團，如 $-NHSO_2-CF_3$ 中。

於本發明之再一觀點，所形成之負型作用光阻劑係含

有樹脂成分，該樹脂成分所包括之重複單元包含下列兩者：1) 氟化醇類，特別是具有 3 至約 8 個碳原子的氟化醇類，且以具有懸垂之 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟-2-丙醇（亦即， $(CF_3)_2-COH$ 基團）者為特佳；以及 2) 二級或一級醇或羧基，較佳為懸垂之一級醇或羧基。該種光阻劑較佳係包括分開的交聯劑成分，例如環氧材料或胺系材料。在該等系統中，交聯劑得與較不具立體阻礙之二級或一級羧基或醇反應，及該氟化醇可用作為溶解增進基團。在該等系統中，特佳者係使用一種包括多個重複單元之樹脂，該等重複單元含有 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟-2-丙醇，且該等重複單元含有二級或一級醇，較佳為一級醇。

本發明之光阻劑的樹脂亦可包括多種單元，例如稠合至聚合物骨幹之碳脂環族基團（即，該基團之所有環成員均為碳），亦即該碳脂環族環具有至少兩個碳環成員係該聚合物之骨幹。經稠合之碳脂環族基團較佳係藉由環狀烯烴（橋環雙鍵）化合物之聚合反應形成，例如視需要經取代之降冰片烯基（降萘基）。

本發明之光阻劑中的樹脂亦可適當地含有含氧及/或含硫之雜脂環族環，該雜脂環族環較佳係稠合至聚合物骨幹（亦即，至少兩個雜脂環族環原子係作為該聚合物骨幹的部分）。該雜脂環族環係具有一或多個氧及/或硫原子作為環成員。

本發明之樹脂亦可適當地包括經聚合之丙烯酸酯基團。

前述基團，例如氟化醇類（包含，1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟-2-丙醇）；磺醯胺類；可交聯之一級與二級醇類；以及-可脫除而提供"溶解度轉換"之二級與三級醇類，均可為樹脂碳脂環族單元、雜脂環族單元、或丙烯酸酯單元、或其他重複單元任一者之取代基。

本發明之聚合物亦可含有不同於上述基團之單元。例如，本發明之聚合物亦可含有例如甲基丙烯酸與丙烯酸之聚合反應所形成之腈單元。本發明之聚合物中亦可存有其他的對比增進基團，例如甲基丙烯酸、丙烯酸、以及經保護以作為光酸不穩酯之該等酸類之聚合反應所形成之基團，例如甲基丙烯酸乙氧乙酯、甲基丙烯酸第三丁氧基酯、甲基丙烯酸第三丁基酯等之聚合反應所形成者。

通常，用於本發明之光阻劑的較佳樹脂係含有 2、3、4 或 5 個不同的重複單元，亦即該樹脂較佳為三聚物、四聚物、及五聚物。

樹脂宜用於以小於 200 奈米（例如，193 奈米或 157 奈米）成像之光阻劑，且該樹脂較佳係實質上不含任何苯基或其他芳香族基團。例如，較佳之聚合物係含約 5 莫耳% 以下之芳香族基團，更佳係含約 1 或 2 莫耳% 以下之芳香族基團，又更佳係含約 0.1、0.02、0.04 及 0.08 莫耳% 以下之芳香族基團，再更佳係含約 0.01 莫耳% 以下之芳香族基團。特佳之聚合物係完全不含芳香族基團。芳香族基團在小於 200 奈米會高度吸收，故不利於用於以該短波長輻射成像之光阻劑所使用的聚合物。

本發明亦提供所述之樹脂。

本發明亦包含形成浮雕影像之方法，包含形成高解析度之浮雕影像（例如，各個線條具有實質上垂直之側壁，且線寬約 0.40 微米或以下，甚至約 0.25、0.20、或 0.16 微米或以下之線寬的線條圖樣）的方法。本發明亦提供一種製品，包括聚合物塗覆於其上之基材（例如，微電子晶圓基材、或液晶顯示器或其他平面顯示基材）、本發明之光阻劑或光阻劑浮雕影像。本發明亦包含使用本發明之光阻劑製造該製品之方法。本發明之其他觀點將揭示如後。

如上述，係提供一種可以在小於 200 奈米波長輻射有效成像之負型作用光阻劑。

如上述，用於本發明之光阻劑的樹脂可含有雜脂環族環，該環較佳係稠合至聚合物骨幹。該稠合之雜脂環族環單元含有一或多個氧及/或硫原子。又，該環狀基團係稠合至聚合物骨幹，表示該環狀基團的兩個環成員（通常係指該環狀基團中的兩個相鄰碳原子）亦為該聚合物骨幹的部分。該種稠合環可藉由具有橋環雙鍵之環狀單元之聚合而形成。

該雜脂環族環之氧及/或硫原子較佳係直接環成員（與二基鍵結"bi-radical linkage"），而非例如酮基或硫酮環成員。又，含有飽和基團如酮基或其他羰基（包含酯、內酯、酸酐等）之基團係次佳者。

較佳之氧環聚合物單元係不含其他雜原子，例如硫，亦即僅有氧與碳環成員。典型地，該氧環單元係含有單一

氧環原子且可具有一或多個環取代基。如上述，已發現該種環取代基可明顯地增進基材黏著性。

此外，本發明之光阻劑所使用之樹脂中，具有經聚合之碳脂環族化合物(例如，視需要經取代之降冰片烯)作為重複單元，亦為較佳者。文中所述"碳脂環族"一詞，係指非芳香族基團之各個環成員均為碳。該碳脂環族基團可具有一或多個橋環碳-碳雙鍵，其條件為該環並非芳香族環。

用以合成本發明之光阻劑所使用之樹脂的特佳試劑為1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙-2-醇-降冰片烯。

本發明之聚合物亦可含有其他的單元，例如氰單元、內酯單元、或酸酐單元。例如，丙烯酸腈或甲基丙烯酸腈亦可經聚合而形成懸垂氰基，或馬來酸酐亦可經聚合而形成稠合酸酐單元。

本發明之光阻劑所使用之樹脂中，丙烯酸酯重複單元係特佳者。甲基丙烯酸 4-羥基金剛烷基酯係用以合成本發明之光阻劑所使用之樹脂的特佳試劑。文中所述"丙烯酸酯"一詞，包含經取代之丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸酯。

如上述，本發明之聚合物較佳係用於短波長如 193 奈米及 157 奈米成像之光阻劑，特別是小於 200 奈米。該聚合物亦可用於在較長波長(如，248 奈米)成像之光阻劑。就該種較長波長之應用而言，該聚合物宜含有芳香族單元，例如經聚合之苯乙烯或羥苯乙烯單元。

如所述，多個部分可視需要經取代，包含所述之樹脂的基團。"經取代"之取代基可在一或多個可利用位置經取

代，通常係 1、2 或 3 之位置經一或多個適合之基團取代，例如鹵素（特別是，F、Cl、或 Br）；氰基；C₁₋₈ 烷基；C₁₋₈ 烷氧基；C₁₋₈ 烷硫基；C₁₋₈ 烷磺醯基；C₂₋₈ 烯基；C₂₋₈ 炔基；羥基；硝基；烷醯基，例如 C₁₋₆ 烷醯基，如醯基等；等。

本發明之聚合物可藉由多種方法加以製備。一適當的方法係加成反應，包含自由基聚合反應，例如，藉由在自由基起始劑存在的條件下，使選用之單體於惰性氣氛（例如，N₂ 或氬氣）以及高溫（例如，約 70°C 或更高）下進行反應而形成多種如上述之單元，然而，該反應溫度可隨所使用之特定試劑的反應性以及反應溶劑之沸點（若有使用溶劑的話）而改變。適當的反應溶劑包含，例如四氫呋喃、乳酸乙酯等。熟習該項技術者依本文所揭示之內容，應可憑經驗容易地決定特定系統之適當反應溫度。多種自由基起始劑均可使用。例如，可使用偶氮化合物，如偶氮-雙-2,4-二甲基戊腈。過氧化物、過酸酯、過酸、以及過硫酸鹽均可使用。特佳之合成係示例於後文之實施例中。

其他可用以反應形成本發明之聚合物之單體可由熟習該項技術者加以確認。如上述，馬來酸酐即為形成稠合酸酐聚合物單元之較佳試劑。衣康酸酐亦為形成酸酐聚合物單元較佳試劑，該衣康酸酐係已經純化者較佳，純化方法例如，在聚合反應前以氯仿加以萃取。乙烯內酯類亦為較佳試劑，例如 α -與 γ -丁內酯。

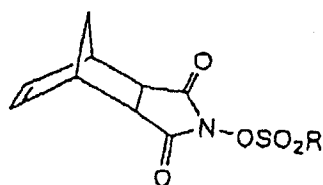
本發明之聚合物較佳係具有約 800 或 1,000 至約 100,000 之重量平均分子量 (Mw)，更佳係約 2,000 至約

30,000，又更佳係約 2,000 至 15,000 或 20,000 之重量平均分子量，且具有分子量分布 (M_w/M_n) 約 3 或以下，更佳之分子量分布係約 2 或以下。本發明之聚合物的分子量 (不論是 M_w 或是 M_n) 均係由凝膠滲透層析法加以測定。

如上述，本發明之聚合物極適合用作為光阻劑組成物之樹脂成分，特別是負型光阻劑。本發明之光阻劑通常包括光活性成分以及上述之樹脂成分。

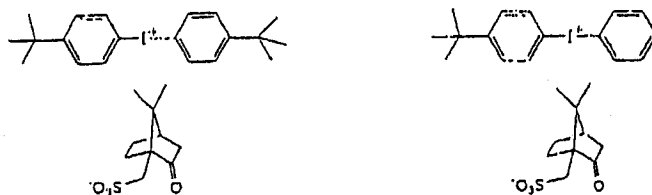
該樹脂成分之用量通常係足以使該光阻劑塗層於鹼性顯影水溶液顯影之量。

本發明之光阻劑組成物亦包括光酸產生劑 (亦即，PAG)，其適當之用量係足以使光阻劑塗層曝光至活化輻射後產生潛像之量。193 奈米及 248 奈米成像用之較佳 PAG 包含亞胺磺酸酯，例如下列式中所示之化合物：



式中，R 為樟腦基、金剛烷基、烷基 (例如， C_{1-12} 烷基)、以及全氟烷基 (例如，全氟 (C_{1-12} 烷基))，特別是全氟辛烷磺酸、全氟壬烷磺酸等。特佳之 PAG 為 N-[(全氟辛烷磺醯)氧基]-5-降冰片烯-2,3-二甲醯亞胺。

磺酸鹽化合物亦為適合的 PAG，特別是磺酸鹽類。適合於 193 奈米以及 248 奈米成像之兩種試劑係下列所示之 PAG 1 以及 PAG 2：



該等磺酸鹽化合物之製備係揭示於歐洲專利申請案 96118111.2(公開第 0783136 號)，詳細揭示上述 PAG 1 之合成。

上述兩種碘鎘化合物與上述樟腦磺酸根基團以外之陰離子所形成之複合物亦為適合者。具體而言，較佳之陰離子包含 RSO_3^- 所示者，式中 R 為金剛烷、烷基(例如， C_{1-12} 烷基)，特別是全氟辛烷磺酸、全氟丁烷磺酸等。

其他已知的 PAG 亦可用於本發明之光阻劑。

如上述，至少部分本發明之光阻劑係含有交聯劑成分。

多種有機物質均可用作為交聯劑。更佳者為非芳香族交聯劑，該交聯劑可為單體或聚合物，亦可使用不同化合物之組合。

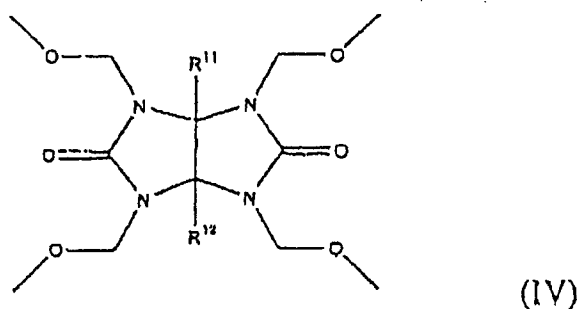
適合用於本發明之有機交聯試劑包含，但非限於含胺之化合物、含環氧基之材料、含有至少兩個乙烯基醚基團之化合物、及其組合。較佳之交聯試劑包含含胺之化合物以及含環氧基之化合物。

在本發明中，用作為交聯劑之含胺化合物包含，但不限於三聚氰胺單體、三聚氰胺聚合物、羥甲基三聚氰胺、苯代三聚氰二胺樹脂、苯代三聚氰二胺-甲醛樹脂、尿素-甲醛樹脂、甘脲-甲醛樹脂、及其組合。該等樹脂可藉由丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺共聚物與甲醛在含醇溶液中之反應

加以製備，另一選擇係 N-烷氧甲基丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺與其他適當單體之共聚合反應。特別適合之胺系交聯劑包含 Cytec of West Paterson, New Jersey 所製造之三聚氰胺，例如 CYMEL™ 300、301、303、350、370、380、1116、以及 1130；苯并胍胺樹脂，例如 CYMEL™ 1123、以及 1125；甘脲樹脂，CYMEL™ 1170、1171、以及 1172；以及尿系樹脂，購自 Cytec of West Paterson, New Jersey 之 BEETLE™ 60、65、以及 80。大多數類似的胺系化合物可由不同來源購得。

三聚氰胺通常係較佳之胺系交聯劑。特佳者為羥甲基三聚氰胺樹脂。該等樹脂係典型的醚類，例如三羥甲基三聚氰胺及六羥甲基三聚氰胺。該烷基可具有 1 至 8 個或更多個碳原子，較佳為甲基。視反應條件以及甲醛濃度而定，該甲基醚彼此間可進行反應而形成更複雜的單元。

特別適合的胺系交聯試劑包含式 IV 所示者：



式中， R^{11} 與 R^{12} 係獨立地選自 H、 (C_1-C_6) 烷基、以及苯基。 R^{11} 與 R^{12} 之較佳烷基係甲基與丙基。

本發明中，用作為交聯劑之含環氧基材料係任何具有一或多個可藉開環而聚合之環氧乙烷環之有機化合物。此種材料通稱為環氧化物，包含，但不限於：單體的環氧基

化合物以及聚合的環氧化物，該環氧化物可為脂肪族、環脂族、芳香族、或雜環。較佳之環氧基交聯材料，每分子中平均具有至少 2 個可聚合之環氧基基團。該聚合的環氧化物包含具有末端環氧基團之線性聚合物（例如，聚氧伸烷基二醇之二縮水甘油醚）、具有骨幹環氧乙烷單元之聚合物（例如，聚丁二烯-聚環氧化物 (polybutadiene polyepoxide)）、以及具有懸垂環氧基團之聚合物（例如，甲基丙烯酸縮水甘油酯之聚合物或共聚物）。該環氧化物可為純化合物，但通常係每一分子中含有一、二、或多種環氧基基團之混合物。

有用的含環氧基材料可為低分子量之單體材料或寡聚物至較高分子量之聚合物，且其骨幹本身以及取代基基團亦可加以變化。例如，該骨幹可為任一類型，以及取代基可為任何基團，而該基團並無任何在室溫下可與環氧乙烷環進行反應之取代基。適合的取代基包含，但不限於：鹵素、酯基團、醚類、磺酸基團、矽烷基團、硝基、磷酸根基團等。

本發明中，特別有用的含環氧基材料包含縮水甘油醚。其實例為多元酚與過量氯乙醇（例如，表氯醇）進行反應所得多元酚類之縮水甘油醚，例如 2,2-雙-(2,3-環氧丙氧基酚)丙烷之二縮水甘油醚。此種縮水甘油醚包含雙酚 A 環氧化物，例如雙酚 A 乙氧基化二環氧化物。此類型環氧化物之更進一步實例係揭示於第 3,018,262 號美國專利，並將該專利教示此種環氧化物之製備的部分併於本文作為

參考。

宜用於本發明之適當環氧化物包含，但不限於：表氯醇；縮水甘油；甲基丙烯酸縮水甘油酯；對-第三丁基酚之縮水甘油醚(自 Celanese 以商品名 EPI-REZ5014 購得者)；雙酚 A 之二縮水甘油醚(自 Shell Chemical Co. 以商品名 E_{PON} 828、E_{PON} 1004、以及 E_{PON} 1010，以及自 Dow Chemical Co. 以商品名 DER-331、DER-332、以及 DER-334 購得者)；乙烯基環己烯二氧化物(例如，自 Union Carbide Corp. 所購得之 ERL-4206)；3,4-環氧基-6-甲基-環己基甲基-3,4-環氧基-6-甲基環己烯羧酸酯(例如，自 Union Carbide Corp. 所購得之 ERL-4201)；雙(3,4-環氧基-6-甲基環己基甲基)己二酸酯(例如，自 Union Carbide Corp. 所購得之 ERL-4289)；雙(2,3-環氧基環戊基)醚(例如，自 Union Carbide Corp. 所購得之 ERL-0400)；經多元丙二醇修飾之脂肪族環氧基(例如，自 Union Carbide Corp. 所購得之 ERL-4050 及 ERL-4269)；二戊烯二氧化物(例如，自 Union Carbide Corp. 所購得之 ERL-4269)；難燃環氧樹脂(例如，自 Dow Chemical Co. 所購得之 DRE-580 溴化雙酚型環氧樹脂)；酚醛清漆之 1,4-丁二醇二縮水甘油醚(例如，自 Dow Chemical Co. 所購得之 DEN-431 以及 DEN-438)；以及間苯二酚二縮水甘油醚(例如，自 Kopper Company, Inc. 所購得之 KOPXITE)。

含有至少二個乙烯基醚基團之化合物包括，但不限於脂肪族、環脂族、芳香族、或芳脂肪族二醇之二乙烯基醚。

該種材料之實例包含具有 1 至 12 個碳原子之脂肪族二醇（諸如聚乙二醇、丙二醇、聚丁二醇、二甲基環己烷等）之二乙烯基醚。特別有用具有至少兩個乙烯基醚基團之化合物包含乙二醇、三甲撐-1,3-二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、間苯二酚、雙酚 A 等之二乙烯基醚。

特別適合的有機交聯試劑係含有一或多個甲氧甲基者，例如甲氧甲基取代之三聚氰胺以及甲氧甲基取代之甘脲，如上述式 IV 所示者。六甲氧基甲基三聚氰胺係較佳之甲氧甲基取代之三聚氰胺。更佳者為該有機交聯試劑之一或多個氫原子，又更佳為在甲氧基甲基取代基中之一或多個氫原子係經鹵素取代，該鹵素較佳為氟。因此，較佳之交聯劑包含該等含有一或多個甲氧氟甲基及/或甲氧二氟甲基之取代基者。氟化交聯試劑之較佳實例包含經甲氧基氟甲基以及甲氧基二氟甲基取代之三聚氰胺以及甘脲，例如六甲氧基氟甲基三聚氰胺以及六甲氧基二氟甲基三聚氰胺。經氟化之環氧交聯試劑亦為適合者。就某些應用而言，經氟化之交聯劑係較佳者。

本發明之組成物可適當地包括單一種類之交聯劑（例如僅含有胺之交聯劑）或含有二種或多種不同的交聯劑。本發明中，使用該等有機交聯劑之組合時，較佳者係該組合包含含胺之化合物以及含環氧基之化合物。本發明組成物中，有機交聯試劑之濃度可在相對的大範圍中變化。熟習該項技術者應瞭解，有機交聯劑之濃度係隨多種因素變化，例如有機交聯劑之反應性以及該組成物之特定應用。

通常，以該組成物之總重計，有機交聯試劑係以 0.1 至 80 重量% 範圍內之量存在，較佳係以 0.5 至 50 重量% 範圍內，以及更佳係以 1 至 25 重量% 範圍內之量存在。

本發明之光阻劑中，視需要之添加劑宜為添加鹼，特別是特勒格爾鹼 (Troger's base)、四丁基銨氫氧化物 (TBAH)、或四丁基銨乳酸鹽，均可增進顯影後之光阻劑浮雕影像的解析度。就 193 奈米成像之光阻劑而言，較佳之添加鹼係受阻胺，例如二氮雜雙環十一烯或二氮雜雙環壬烯。該添加鹼宜以相對少量使用，例如相對於該固體總量之約 0.03 至 5 重量%。

本發光阻劑亦可含有其他視需要之材料。例如，其他視需要之添加劑，包含抗條紋劑、塑化劑、速度增進劑等。該等視需要之添加劑通常係以低濃度存在於光阻劑組成物中；惟，填充劑與染料可以相對較高之濃度存在，例如以光阻劑乾成分之總重計，以約 5 至 30 重量% 之量存在。

熟習該項領域之技術者可以容易地製備本發明之光阻劑。例如，將光阻劑之成分溶於適當溶劑而製備本發明之光阻劑組成物，適當溶劑之實例如環己酮、乳酸乙酯、乙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、以及 3-乙氧乙基丙酸酯。通常，以該光阻劑組成物之總重計，該組成物之固體含量係於約 5 至 35 重量% 之範圍內變化。樹脂黏著劑以及光活性成分之含量應足以形成薄膜塗層並形成品質良好之潛像與浮雕影像。參見下列實施例將示例說明光阻劑成分之較佳量。

本發明之組成物係依據一般習知的程序加以使用。例如，藉由旋塗、浸塗、滾塗、或其他習用的塗覆技術將本發明之液態塗層組成物施塗至基材。若使用旋塗，可依所使用之特定旋塗設備、溶液黏度、旋轉器速度、可進行旋轉之時間，調整該塗覆溶液之固體含量而購得所需之膜厚。

本發明之光阻劑組成物適合施用至包含光阻劑塗覆之習用製程中所使用之基材。例如，本發明之組成物可施塗至矽晶圓或塗覆有二氧化矽之矽晶圓，用於製造微處理器以及其他積體電路元件。鋁-氧化鋁、砷化鎵、陶瓷、石英、銅、玻璃基材等亦均適合使用。

將光阻劑塗覆至基材表面後，藉由加熱進行乾燥以移除溶劑直至光阻劑塗層不具黏性較佳。之後，透過光罩以習知的方法成像。充分曝光以使光阻劑系統中的光活性成分有效地活化，而在光阻劑塗層形成圖樣化影像；具體而言，依曝光工具以及光阻劑組成物中之成分而定，曝光能量通常係在約 1 至 100 毫焦耳/平方公分之範圍內。

如上述，本發明之光阻劑組成物塗層較佳係藉由短曝光波長加以光活化，特別是次 300 奈米以及小於 200 奈米。如上述，193 奈米係特佳之曝光波長。157 奈米亦為較佳曝光波長。然而，本發明之光阻劑組成物亦宜於較長波長成像。

曝光之後，該組成物之薄膜層較佳係於約 70°C 至約 160°C 範圍之溫度進行烘烤。然後，使該薄膜進行顯影。經曝光之光阻劑薄膜係負型作用，使用極性顯影劑，較佳為

水可溶之鹼性顯影劑，例如四級銨氫氧化物溶液，如四烷基銨氫氧化物溶液，較佳為 0.26N 之四甲基銨氫氧化物；多種胺類溶液，例如乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺、或甲基二乙胺；醇胺類，例如二乙醇胺或三乙醇胺；環狀胺類，例如吡咯、吡啶等。通常，顯影係依據該項領域所認可之程序進行。

塗覆於基材之光阻劑塗層進行顯影之後，經顯影之基材可於無光阻劑之裸露區域依該項技術領域之習知製程進行選擇性蝕刻，例如在該基材無光阻劑之裸露處進行化學蝕刻或鍍覆。就微電子基材之製造而言，例如二氧化矽晶圓之製造，適合的蝕刻劑包含氣體蝕刻劑，例如鹵素電漿蝕刻劑（如，氯或氟系蝕刻劑，例如以 Cl_2 或 CF_4/CHF_3 蝕刻劑作為電漿流）。該蝕刻製程之後，使用習知的剝除程序將光阻劑自經加工之基材剝除。

本文中所提及之所有文獻均併入文中作為參考。以下係以非限制之實施例說明本發明。

【實施方式】

實施例 1-2：聚合物之合成

實施例 1：1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙-2-醇-降冰片烯-共-馬來酸酐之合成

該聚合物之製備藉由添加等莫耳之量的

1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙-2-醇-降冰片烯 (29.05 克) 以及馬來酸酐 (10.96 克)，溶於四氫呋喃產生 50 重量% 之單體溶液。將 1.03 克之偶氮二異丁酸二甲酯溶於四氫呋喃而製成

50 重量% 之起始劑溶液。各個溶液分別藉由充入氮氣進行除氣 30 分鐘。該單體溶液係於氮氣氣氛覆蓋下加熱。於 65°C 之條件下，將除氣後之起始劑溶液注入單體溶液中。加熱合併後之反應溶液以進行回流，維持回流狀態歷時 4 小時，之後，將反應容器浸沒至冰水浴以冷卻至室溫。冷卻後，使該反應混合物沈澱於 1 升之庚烷，攪拌 15 分鐘，然後過濾。接著，使該聚合物於氮氣下乾燥過夜。然後，將濕的聚合物溶於四氫呋喃而製成 50 重量% 之溶液，使其再次沈澱於 1 升之庚烷，攪拌 15 分鐘，然後過濾。接著，以 0.2 升之庚烷洗滌所購得之沈澱物，然後過濾。最後，使沈澱之聚合物在 50°C 之真空烘箱中乾燥 24 小時。

實施例 2：(甲基丙烯酸 4-羥金剛烷基酯)-(1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇-降冰片烯)-(馬來酸酐)共聚物之合成

該聚合物之製備藉由分別添加莫耳比 1:2:2 之甲基丙烯酸羥金剛烷基酯(9.93 克)、六氟丙醇降冰片烯(21.85 克)、以及馬來酸酐(8.23 克)，溶於四氫呋喃產生 50 重量% 之單體溶液。將 1.00 克之偶氮二異丁酸二甲酯溶於四氫呋喃而製成 50 重量% 之起始劑溶液。各個溶液分別藉由充入氮氣進行除氣 30 分鐘。該單體溶液係於氮氣氣氛覆蓋下加熱。於 65°C 之條件下，將除氣後之起始劑溶液注入單體溶液中。加熱合併後之反應溶液以進行回流，維持回流狀態歷時 4 小時，之後，將反應容器浸沒至冰水浴以冷卻至室溫。冷卻後，使該反應混合物沈澱於 1 升之庚烷，攪拌 15 分鐘，然後過濾。接著，以另外 0.2 升之庚烷洗滌沈澱

之聚合物，然後過濾。接著，使該聚合物於氮氣下乾燥過夜。然後，將濕的聚合物溶於四氫呋喃而製成 50 重量% 之溶液，使其再次沈澱於 1 升之庚烷，攪拌 15 分鐘，然後過濾。最後，使沈澱之聚合物在 50°C 之真空烘箱中乾燥 24 小時。

實施例 3：光阻劑之製備與加工

依所指定之量摻合下列成分以製備負型作用光阻劑：

- 1) 2.53 克實施例 1 之聚合物
- 2) 0.228 克之三氟甲烷磺酸 3,5-二酮基-4-氮雜-三環 [5.2.1.0^{2.6}]癸-8-烯-4-基酯光酸產生劑
- 3) 0.238 克之 1,3,5,7-肆-甲氧甲基-4-甲基-8-丙基-[1,3,5,7]四氮雜環辛烷-2,6-二酮光酸產生劑
- 4) 0.004 克之特勒格爾鹼 (Trogers base) 添加物
- 5) 0.002 克之 R-08(3M) 全氟化界面活性劑
- 6) 21.998 克之環己酮溶劑

如此所製得之光阻劑係進行如下述之微影製程。將所調製之光阻劑組成物旋塗至經六甲基二矽胺烷 (HMDS) 氣相底層塗覆之 4 英吋矽晶圓，透過真空加熱板在 130°C 之條件下進行軟烤 60 秒。使用 ISI 微步進器，使該光阻劑塗層透過光罩曝光至 193 奈米，然後使曝光後之塗層於約 130°C 之條件下進行曝光後烘烤 (PEB)。接著，以 0.26N 之四甲基銨氫氧化物水溶液處理經塗覆之晶圓，使負型光阻劑層顯影。

實施例 4：另一光阻劑之製備與加工

依所指定之量摻合下列成分以製備負型作用光阻劑：

- 1) 2.469 克實施例 2 之聚合物
- 2) 0.295 克之三氟甲烷磺酸三苯基銻光酸產生劑
- 3) 0.232 克之 1,3,5,7-肆-甲氧甲基-4-甲基-8-丙基-[1,3,5,7]四氮雜環辛烷-2,6-二酮光酸產生劑
- 4) 0.004 克之特勒格爾鹼添加物
- 5) 0.002 克之 R-08(3M)全氟化界面活性劑
- 6) 21.998 克之環己酮溶劑

如此所製得之光阻劑係進行如下述之微影製程。將所調製之光阻劑組成物旋塗至經 HMDS 氣相底層塗覆之 4 英寸矽晶圓，透過真空加熱板在 130°C 之條件下進行軟烤 60 秒。使用 ISI 微步進器，使該光阻劑塗層透過光罩曝光至 193 奈米，然後使曝光後之塗層於約 130°C 之條件下進行曝光後烘烤 (PEB)。接著，以 0.26N 之四甲基銨氫氧化物水溶液處理經塗覆之晶圓，使負型光阻劑層顯影。

前文以詳細敘述本發明，應瞭解的是，在未悖離申請專利範圍所界定之本發明精神與範疇下可作各種變化與修飾。

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種適合用於短波長成像之負型作用光阻劑組成物，特別是適合用於波長小於 200 奈米，例如 193 奈米。本發明之光阻劑係透過交聯或其他溶解度之轉換機制，在塗層的曝光區域以及未曝光區域間形成對比。本發明較佳之光阻劑係包含含有可增進對鹼性水溶液的溶解度(aqueous base solubility)之重複單元的樹脂成分。

六、英文發明摘要：

New negative-acting photoresist compositions are provided that are particularly useful for imaging at short wavelengths, particularly sub-200nm wavelengths such as 193nm. Resists of the invention provide contrast between exposed and unexposed coating layer regions through crosslinking or other solubility switching mechanism. Preferred resists of the invention include a resin component that contains repeat units that facilitate aqueous base solubility.

七、指定代表圖：本案無代表圖

(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：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

發明專利說明書

95年7月3日

(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：92104504

※申請日期：92-3-4

※IPC 分類：G03F7/004

一、發明名稱：(中文/英文)

短波長成像用之負型光阻劑

NEGATIVE PHOTORESISTS FOR SHORT WAVELENGTH IMAGING

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

希普列公司

SHIPLEY COMPANY, L.L.C.

代表人：(中文/英文) 弗里基 達瑞爾 P / FRICKEY, DARRYL P.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·麻州 01752·馬爾柏洛·森林街 455 號

455 Forest Street Marlborough, Massachusetts 01752, United States of America

國籍：(中文/英文) 美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 巴克萊 喬治 G / BARCLAY, GEORGE G.

2. 帕格里諾 尼可拉 / PUGLIANO, NICOLA

國籍：(中文/英文)

1.2 美國 / U.S.A.

十、申請專利範圍：

1. 一種形成負型(negative-tone)光阻劑浮雕影像之方法，包括下列步驟：

a) 將負型作用光阻劑組成物塗層施塗至基材，該組成物包括光活性成分以及樹脂，該樹脂至少實質上不含芳香族基團且包括一或多種磺醯胺基團；

b) 使該光阻劑塗層於波長小於 200 奈米之輻射進行曝光；以及

c) 使經曝光之塗層以鹼性組成物水溶液進行顯影，而在該基材上形成負型光阻劑影像。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該光阻劑塗層係以波長約 193 奈米之輻射進行曝光。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該樹脂所包括之單元包括氟化磺醯胺。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該樹脂包括氟化醇基團。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該樹脂包括一或多種二級醇基團。