



(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 I428356 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：100149506

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 29 日

(51)Int. Cl. : C08F220/32 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/31 美國

61/429,101

(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

陶氏全球科技責任有限公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)

美國

(72)發明人：歐柏 馬提亞斯 S OBER, MATTHIAS S. (DE)；裴榮喆 BAE, YOUNG CHEOL (US)；劉易 LIU, YI (CN)；李承炫 LEE, SEUNG-HYUN (KR)；朴鐘根 PARK, JONG KEUN (KR)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

JP 61-190507A

WO 90/11306A1

「Synthesis of polymerizable xylitol derivatives」, Liebigs Annalen der Chemie, Volume 1991, Issue 10, pages 1079-1081, 16. Oktober 1991, Gerhard Kosmehl

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：7 共 0 頁

(54)名稱

形成光微影圖案之單體、聚合物、光阻劑組成物及方法

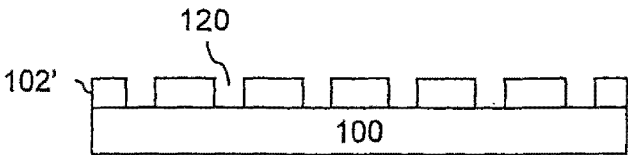
MONOMERS, POLYMERS, PHOTORESIST COMPOSITIONS AND METHODS OF FORMING PHOTOLITHOGRAPHIC PATTERNS

(57)摘要

本發明提供含有縮醛部分之(甲基)丙烯酸酯單體、含有由此單體形成單元之聚合物及含有此聚合物之光阻劑組成物。該等單體、聚合物及光阻劑組成物係用於形成光微影圖案。本發明亦提供以該光阻劑組成物塗覆之基板、形成光微影圖案之方法及電子裝置。於半導體裝置之製造上，發現彼等組成物、方法及經塗覆之基板特別適用。

Provided are (meth)acrylate monomers containing acetal moieties, polymers containing a unit formed from such a monomer and photoresist compositions containing such a polymer. The monomers, polymers and photoresist compositions are useful in forming photolithographic patterns. Also provided are substrates coated with the photoresist compositions, methods of forming photolithographic patterns and electronic devices. The compositions, methods and coated substrates find particular applicability in the manufacture of semiconductor devices.

第1E圖



100 . . . 基板
102' . . . 蝕刻特徵
之圖案

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：100149506

※ 申請日：100.12.29

※IPC 分類：

Co8F 220/32 (2006.01)
G03F 7/00x (2006.01)
H01L 21/657 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

形成光微影圖案之單體、聚合物、光阻劑組成物及方法
MONOMERS, POLYMERS, PHOTORESIST COMPOSITIONS AND
METHODS OF FORMING PHOTOLITHOGRAPHIC PATTERNS

二、中文發明摘要：

本發明提供含有縮醛部分之(甲基)丙烯酸酯單體、含有由此單體形成單元之聚合物及含有此聚合物之光阻劑組成物。該等單體、聚合物及光阻劑組成物係用於形成光微影圖案。本發明亦提供以該光阻劑組成物塗覆之基板、形成光微影圖案之方法及電子裝置。於半導體裝置之製造上，發現彼等組成物、方法及經塗覆之基板特別適用。

三、英文發明摘要：

Provided are (meth)acrylate monomers containing acetal moieties, polymers containing a unit formed from such a monomer and photoresist compositions containing such a polymer. The monomers, polymers and photoresist compositions are useful in forming photolithographic patterns. Also provided are substrates coated with the photoresist compositions, methods of forming photolithographic patterns and electronic devices. The compositions, methods and coated substrates find particular applicability in the manufacture of semiconductor devices.

四、指定代表圖：

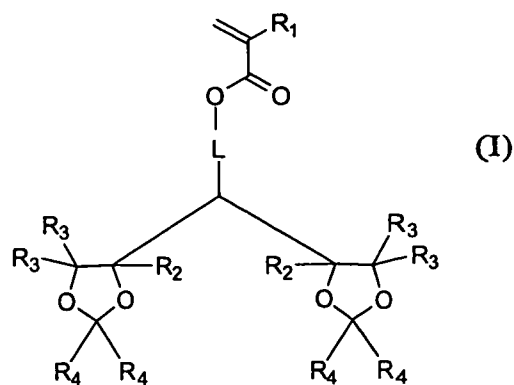
(一)本案指定代表圖為：第 (1E) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100 基板

102' 蝕刻特徵之圖案

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明概括而言係有關電子裝置之製造。更具體而言，本發明係有關單體、聚合物、光阻劑組成物、經塗覆之基板及得以使用負調(negative tone)顯影程序形成微細圖案之光微影方法。

【先前技術】

於半導體製造工業上，光阻劑材料係用於轉移影像至配置於半導體基板上之一或多個底層(例如金屬層、半導體層與介電層)，以及至基板本身。為了增加半導體裝置之積體化密度且得以形成具奈米範圍大小之結構，具高解析度能力之光阻劑及光微影製程工具已被開發及持續待開發中。

於半導體裝置中達到奈米規模特徵尺寸之一方法為，於化學放大型光阻劑曝光期間使用短波長(例如，193nm 或更少)之光。浸潤式微影有效地增加成像裝置(例如，具 KrF 或 ArF 光源之掃描器)透鏡之數值孔徑(numerical aperture)。此係利用於成像裝置最外表面與半導體晶圓上表面之間使用相對高折射率之流體(亦即，浸潤流體)而達成。相較於空氣或惰性氣體介質所會發生，該浸潤流體容許大量的光聚焦於光阻劑層。

由瑞利(Rayleigh)等式界定之理論解析度限值如下所示：

$$R = k_1 \frac{\lambda}{NA}$$

其中 k_1 為製程因子， λ 為成像工具之波長及 NA 為成像透鏡之數值孔徑。使用水作為浸潤流體時，最大數值孔徑可能增加，例如，從 1.2 增加至 1.35。於 k_1 為 0.25 之印刷線及線隙(line and space)圖案情況下，193nm 浸潤式掃描器會將僅能解析 36nm 之半間距(half-pitch)線及線隙圖案。由於暗場遮罩之低空間影像對比，其中 k_1 理論限值為 0.35，因此印刷接觸孔(contact hole)或任意 2D 圖案之解析度進一步受到限制。接觸孔之最小半間距因而限制於約 50nm。標準浸潤式微影製程通常不適用於製造需要較大解析度之裝置。

從材料及製程兩個觀點，業經盡心致力於擴展浸潤式微影中正調顯影之實際解析度性能。一此類實例涉及傳統正型化學放大型光阻劑之負調顯影(NTD)。NTD 乃容許使用以明場遮罩得到之優異成像品質印刷關鍵暗場層的一種影像反轉技術。NTD 光阻劑通常使用具有酸不穩定(或酸可裂解)基團之樹脂及光酸產生劑。曝光於光化輻射導致光酸產生劑形成酸，其於曝光後之烘烤期間，引起酸不穩定基團裂解，造成曝光區之極性轉換。結果，於光阻劑之曝光與未曝光區間產生溶解性差異，使光阻劑之未曝光區可被特定顯影劑(通常為有機顯影劑例如酮類、酯類或醚類)移除，留下由不溶性曝光區產生之圖案。此類製程見述於，例如，頒給 Goodall 等人之美國專利案第 6,790,579 號。該文件揭示一種光阻劑組成物，其包含產生酸之起始劑及多環聚合物(其含有沿著聚合物主鏈重複出現之酸不穩定

側鏈基團)。曝光區域可用鹼性顯影劑選擇性地移除或，替代地，未曝光區可利用以適當非極性溶劑處理選擇性地移除而達成負調顯影。

當習知之 193nm 光阻劑應用於 NTD 製程時，會產生特定問題。例如，相較於曝光前之光阻劑層，經顯影之光阻劑圖案顯示明顯之厚度損耗。此可能會由於隨後蝕刻期間部分光阻劑圖案完全侵蝕而引起圖案缺陷。厚度損耗被認為係由於一般使用之龐大酸不穩定基團(例如大的三級烷酯基團)從光阻劑層裂解及喪失所引起。對於完全依靠此類龐大酸不穩定基團提供極性轉換之習知 193nm 光阻劑而言，由於此類基團高含量，因此厚度損耗可能特別成為問題。使用較厚之光阻劑層可能並非實際可行之解決方法，因接著可能產生例如聚焦深度減少及圖案崩塌等其他問題。當使用典型 193nm 光阻劑於 NTD 時，圖案崩塌之發生被認為會因特定酸不穩定基團(尤其是當此類基團完全負責極性轉換時)從(甲基)丙烯酸酯系聚合物裂解後，光阻劑曝光區產生相當高量之(甲基)丙烯酸單元而加劇。由於光阻劑圖案與基板間極性不匹配，因此該等(甲基)丙烯酸單元造成對有機基板與 Si 系無機基板之黏著性低劣。與 NTD 中使用完全依靠前述龐大酸不穩定基團以極性轉換之此類習知光阻劑相關之另一問題為蝕刻抗性減少。

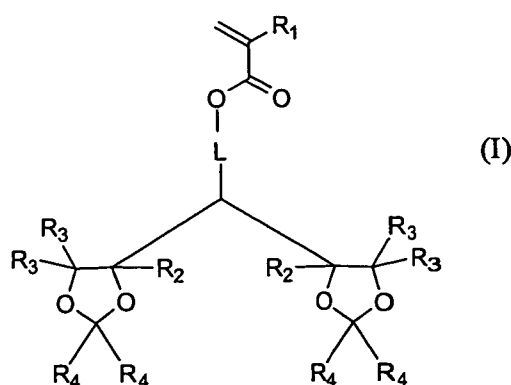
對於得以於電子裝置製造中形成微細圖案及避免或顯著改善與此項技藝狀態相關之一或多個前述問題之用於負調顯影之增進之單體、聚合物、光阻劑組成物及光微影

方法持續有所需求。

【發明內容】

本發明之光阻劑組成物包含部分係由含特定縮醛部分(moiety)之單體形成之聚合物。本發明之較佳組成物及方法可於光微影製程中導致厚度損耗減少及改善圖案崩塌邊緣、解析度與感光速度(photospeed)。

根據本發明之第一態樣，係提供單體。該單體具下述通式(I)：



式中：L 代表單鍵或 C₁ 至 C₁₀ 有機基團；R₁ 代表氫或 C₁ 至 C₃ 烷基；R₂ 各自獨立地代表氫原子或 C₁ 至 C₁₀ 有機基團；R₃ 各自獨立地代表氫原子或 C₁ 至 C₁₀ 有機基團，彼等鍵結於共同之碳原子者視需要一起形成環；及 R₄ 各自獨立地代表 C₁ 至 C₁₀ 有機基團，彼等鍵結於共同碳原子者視需要一起形成環。

根據本發明之另一態樣，係提供製備如上述具通式(I)之單體之方法。

根據本發明之又一態樣，係提供聚合物。該聚合物包含由如上述具通式(I)之單體形成之單元。彼等聚合物可呈含有一、二、三、四個或更多額外單元之均聚物或共聚物

之形式。例如，該聚合物較佳為進一步由包含含有內酯部分之第二單元及含有醚、酯、極性基團或酸不穩定部分之第三單元，其中該第三單元與第一單元及第二單元不同。

根據本發明之再一態樣，係提供光阻劑組成物。該光阻劑組成物包含如本文所述之本發明聚合物與光酸產生劑。

本發明亦提供形成光微影圖案之方法。該方法包括：
(a)提供基板，其包含於該基板表面上之一或多層待圖案化層；(b)於該一或多層待圖案化層上施敷如本文所述之本發明光阻劑組成物層；(c)使該光阻劑組成物層圖案式曝光於光化輻射；(d)於曝光後烘烤程序中，加熱經曝光之光阻劑組成物層；及(e)施敷顯影劑於該光阻劑組成物層以移除光阻劑層之一部分，從而形成光阻劑圖案。於負調顯影法中，利用顯影劑去除光阻劑層之未曝光區，以形成光阻劑圖案；於正調顯影法中，利用顯影劑去除光阻劑層之曝光區，以形成光阻劑圖案。

本發明亦提供經塗覆之基板。該經塗覆之基板包含基板及於該基板表面之如本文所述之本發明光阻劑組成物層。

本發明亦提供以本文所述方法形成之電子裝置。

本文所用之："g"表示公克；wt%表示重量百分比；"L"表示公升；"mL"表示毫升；"nm"表示奈米；"mm"表示毫米；"min"表示分鐘；"h"表示小時；"Å"表示埃；"mol%"表示莫耳百分比；"Mw"表示重量平均分子量；及"Mn"表示數目

平均分子量；冠詞"一(a)"與"一(an)"表示一或多個。

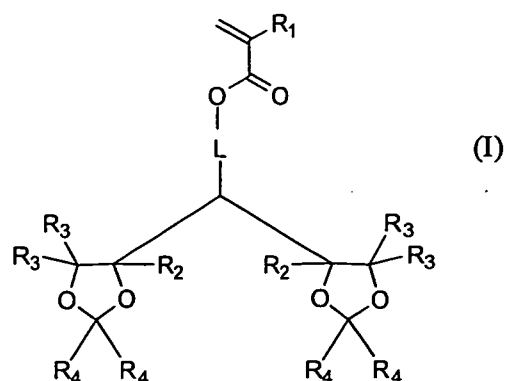
【實施方式】

茲將參照下述圖式說明本發明，其中類似之元件符號表示類似之特徵。

單體

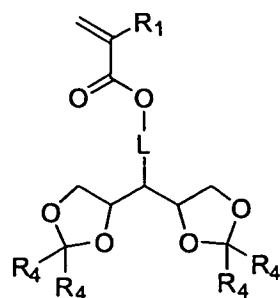
本發明之單體包含複數個各具縮醛基團之環結構。本文所用之縮醛與(諸)縮醛基等詞分別包含縮酮與縮酮基。為縮醛基團特徵之各環中之兩個氧原子及鍵結於該氧原子之二級碳原子("縮醛二級碳原子")，係形成該環結構之一部分。與此縮醛二級碳原子鍵結之結構可，例如，呈該環結構側鏈的兩個基團形式，或可呈與該縮醛二級碳原子一起形成之環結構形式。該(等)側鏈基團與縮醛二級碳原子一起為酸不穩定，於曝光於活化輻射及熱處理時，能進行光酸促進之去保護反應。該等環之縮醛二級碳原子與該(等)側鏈基團產生之裂解被認為會導致先前之縮醛氧原子形成羥基基團。此被認為會導致該單體於有機溶劑中變得較難溶或實質上不可溶。結果，可製造出於有機溶劑中變得較難溶或實質上不可溶之由單體形成之聚合物及含此類聚合物之光阻劑組成物，而得以於此光阻劑組成物層中形成負型影像。

單體具下述通式(I)：



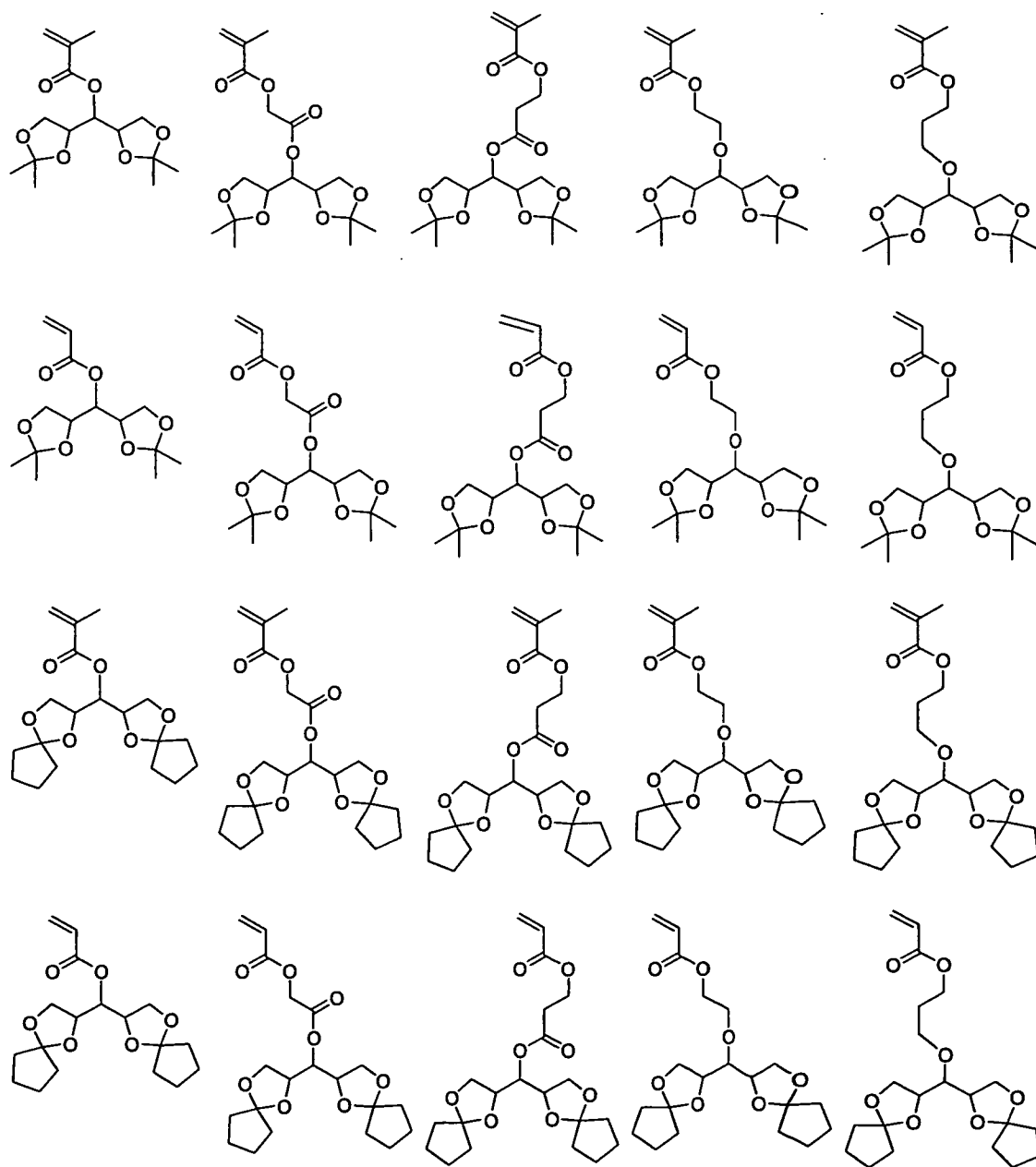
於式(I)中，L 代表單鍵或 C₁ 至 C₁₀ 有機基團，例如，C₁ 至 C₁₀ 或 C₁ 至 C₆ 伸烷基、C₂ 至 C₁₀ 或 C₂ 至 C₆ 伸烯基、C₃ 至 C₈ 脂環、C₂ 至 C₁₀ 或 C₂ 至 C₇ 烷基酯、或 C₂ 至 C₁₀ 或 C₂ 至 C₈ 烷基醚。R₁ 代表氫或 C₁ 至 C₃ 烷基，通常為氫或甲基。R₂ 獨立地代表氫原子或 C₁ 至 C₁₀ 有機基團例如 C₁ 至 C₁₀ 或 C₁ 至 C₆ 烷基、C₂ 至 C₁₀ 或 C₂ 至 C₆ 烯基。各 R₃ 獨立地代表氫原子或 C₁ 至 C₁₀ 有機基團，例如，C₁ 至 C₁₀ 或 C₁ 至 C₆ 烷基、醛、烷氧羰基、苄氧甲基、苯磺醯氧甲基或甲苯磺醯氧甲基。鍵結於共同之碳原子之彼等 R₃ 基團可視需要一起形成環。各 R₄ 獨立地代表 C₁ 至 C₁₀ 有機基團例如 C₁ 至 C₁₀ 或 C₁ 至 C₆ 烷基或乙醯氧基，及視需要一起形成環，例如 C₃ 至 C₆ 或 C₄ 至 C₆ 環烷基環。為了本說明書及申請專利範圍之目的，應瞭解的是，如本文界定之各種 R 基團可視需要經取代，意指一或多個氫原子可被另一個原子(如鹵素，例如，氟)置換。聚合物中第一單元之含量，雖視組成該聚合物之不同單元之數量及類型而定，惟通常為 30 至 60mol%。

通常，該單體具下述通式結構：



式中 R_1 與 R_4 為如上文有關式(I)說明者。

適當之式(I)單體包括，惟不限於，例如，下述：



其中，以甲基丙烯酸雙(2,2-二甲基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)甲酯(IPRMA)較佳。

式(I)單體可使用已知技術合成，例如，以丙烯醯氯、甲基丙烯醯氯、乙基丙烯醯氯或丙基丙烯醯氯，使對應之多元醇(其中兩個羥基對獨立地被連結於一對縮醛基團中)進行酯化反應。額外之適當合成技術見述於美國專利案第 7,416,867B2 號並涉及以(烷基)丙烯酸使對應之多元醇(其中兩個羥基連接於一個縮醛基團中)進行酯化反應，或於酵素存在下，以(烷基)丙烯酸酯進行轉酯反應。以對應醇於保護反應中形成縮醛基團之技術，舉例而言，可如 Levene and Tipson, J. Biological Chem, 1936 p731, Orgmikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 17th edition, Berlin 1988, p. 398 或 Protective Groups in Organic Synthesis, Wuts and Greene, Wiley-Interscience; 4th Edition, October 30, 2006 所述進行。

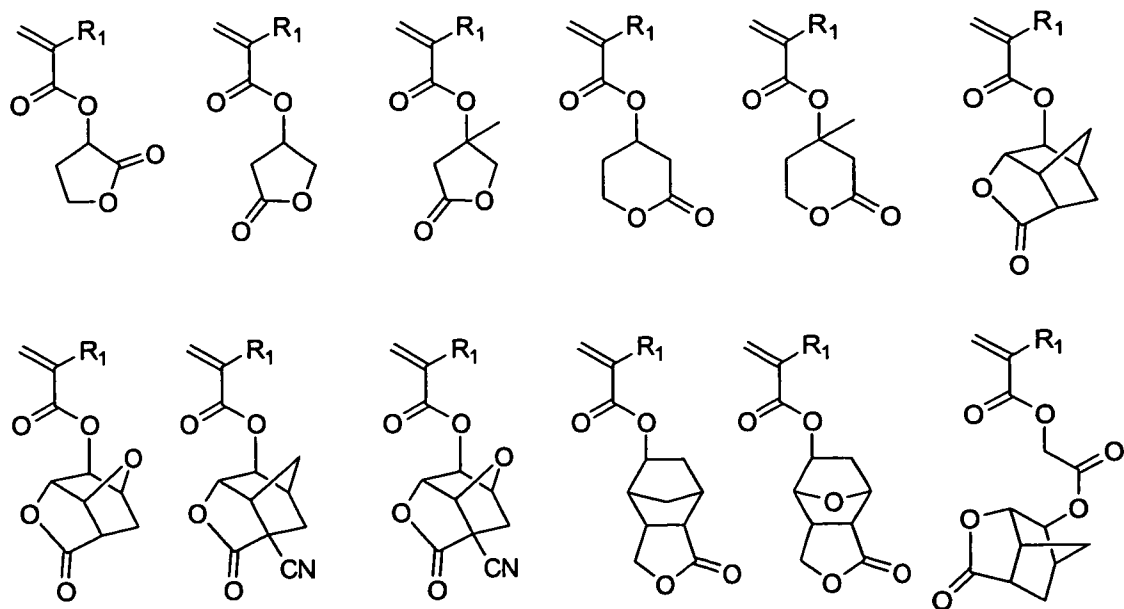
用於製備通式(I)單體之根據本發明之特佳方法見述於下文實施例中，以甲基丙烯酸雙(2,2-二甲基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)甲酯單體例示。此技術涉及使用中間體異構物特殊分離步驟之三步驟反應。可有效地分離 1,2:4,5-二亞異丙基核糖醇以製造純(不含異構物) 1,2:4,5-二亞異丙基核糖醇系可聚合單體，而得以製備純甲基丙烯酸雙(2,2-二甲基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)甲酯單體。

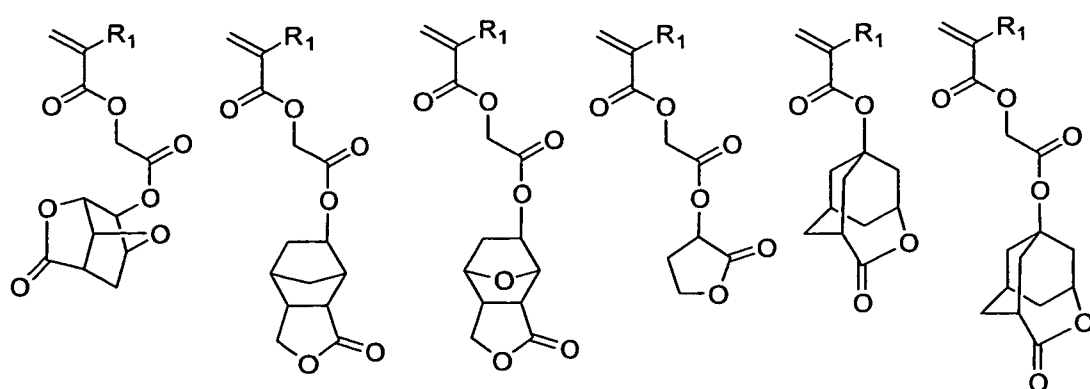
聚合物

本發明聚合物包含由上述式(I)單體形成之第一單元。聚合物可呈包括由式(I)單體形成單元之均聚物形式。

視需要，聚合物可包含一或多個額外單元，例如，與第一單元不同之一、二、三、四或更多個額外單元。聚合物可，例如，包含由與第一單元及/或其他單體不同之式(I)單體形成之一或多個額外單元。通常，該等額外單元將包含與用於第一單元之單體相同之(甲基)丙烯酸酯可聚合基團，惟亦可包含不同聚合基團。第一單元之含量將視組成聚合物之不同單元之數量與種類而定，通常以 30 至 60mol% 之量存在聚合物中。

本發明聚合物較佳復包含由含內酯部分之單體形成之第二單元。該第二單元通常以 20 至 60 mol% 之量存在聚合物中。適當之此類內酯部分為此項技藝中已知及包括，例如，具下述諸式者：





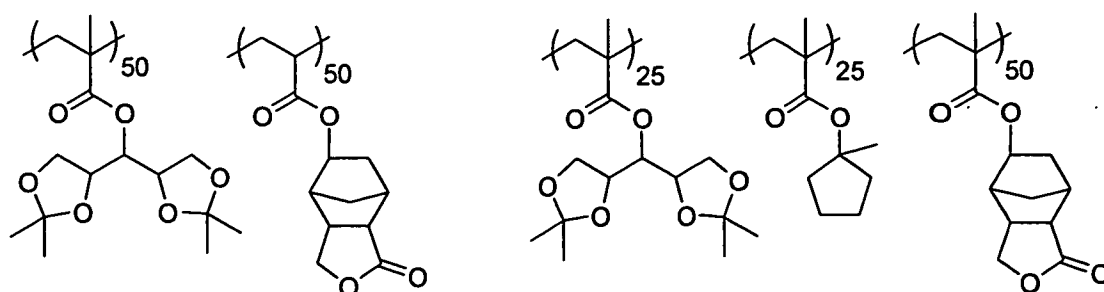
式中 R_1 如上文所界定，為選自氫及 C_1 至 C_3 烷基者，較佳為氫或甲基。用於第二單元之適當單體為市售可得及/或可使用已知技術合成。

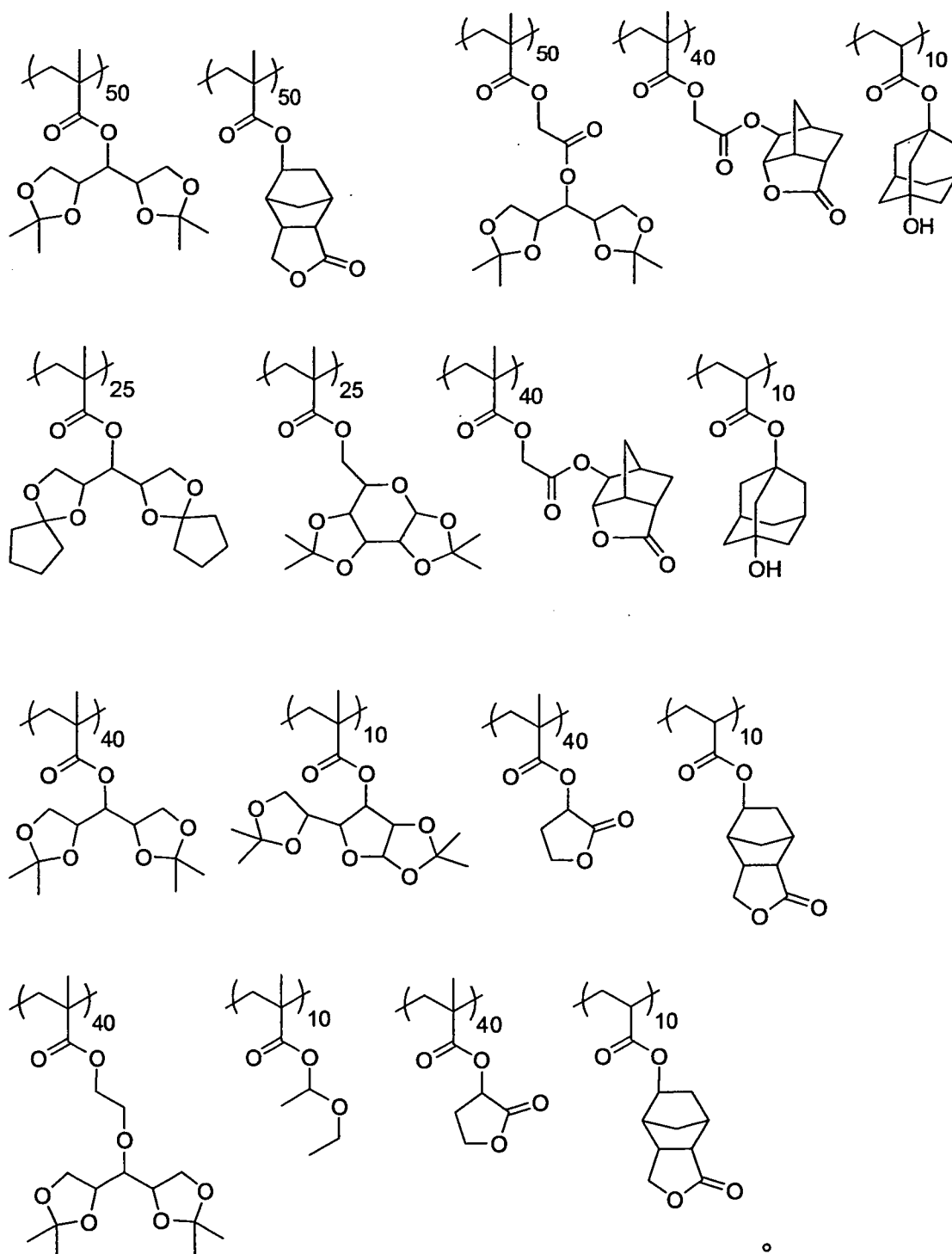
該聚合物之其他適當之額外單體單元包括，例如，下述一或多者：由含式(I)部分之單體形成而與第一單元不同之單體單元；含醚、內酯或酯之單體單元(例如 2-甲基-丙烯酸 四氫-呋喃-3-基酯、2-甲基-丙烯酸 2-側氧基-四氫-呋喃-3-基酯、2-甲基-丙烯酸 5-側氧基-四氫-呋喃-3-基酯、2-甲基-丙烯酸 3-側氧基-4,10-二氧雜-三環[5.2.1.02,6]癸-8-基酯、2-甲基-丙烯酸 3-側氧基-4-氧雜-三環[5.2.1.02,6]癸-8-基酯、2-甲基-丙烯酸 5-側氧基-4-氧雜-三環[4.2.1.03,7]壬-2-基氧羰基甲酯、丙烯酸 3-側氧基-4-氧雜-三環[5.2.1.02,6]癸-8-基酯、2-甲基-丙烯酸 5-側氧基-4-氧雜-三環[4.2.1.03,7]壬-2-基酯、與 2-甲基-丙烯酸 四氫-呋喃-3-基酯)；具有例如醇與氟化醇等極性基團之單體單元(例如 2-甲基-丙烯酸 3-羥基-金剛烷-1-基酯、2-甲基-丙烯酸 2-羥基-乙酯、6-乙烯基-萘-2-醇、2-甲基-丙烯酸 3,5-二羥基-金剛烷-1-基酯、2-甲基-丙烯酸 6-(3,3,3-三氟-2-羥基-2-三氟甲基-丙基)-

雙環[2.2.1]庚-2-基、與 2-雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基-1,1,1,3,3,3-六氟-丙-2-醇)；具有酸不穩定部分之單體單元(例如，含有三級非環狀烷基碳例如第三丁基、或共價連接於該聚合物之酯之羧基氧之三級脂環碳例如甲基金剛烷基或乙葑基之酯基團，2-甲基-丙烯酸 2-(1-乙氧基-乙氧基)-乙酯、2-甲基-丙烯酸 2-乙氧甲氧基-乙酯、2-甲基-丙烯酸 2-甲氧甲氧基-乙酯、2-(1-乙氧基-乙氧基)-6-乙烯基-萘、2-乙氧甲氧基-6-乙烯基-萘、與 2-甲氧甲氧基-6-乙烯基-萘)。用於此類額外單元之適當單體為市售可得及/或可使用已知方法合成。該等額外單元通常以 40 至 70mol%之量存在聚合物中。

就於次 200nm(sub-200nm)之波長(例如 193nm)成像而言，該聚合物通常大體上不含(例如，小於 15mol%)苯基、苄基或其他芳族基團(此類基團高度吸收該輻射)。聚合物可含含有雜原子(詳言之，為氧及/或硫)之重複單元，例如，選自於下之一或多者：稠合於該聚合物主鏈之雜脂環單元；例如由降莖烯基團聚合提供之稠合碳脂環單元；及被一或多個含雜原子(例如，氧或硫)基團取代之碳環芳基單元(例如，羧萘基團)。

根據本發明之較佳聚合物包括，例如，下述：





本發明聚合物之重量平均分子量 M_w 通常小於 100,000，例如，5000 至 50,000，更通常為 7000 至 30,000 或 10,000 至 25,000。

根據本發明之適當聚合物可由熟習此項技藝人士使用已知方法及市售可得起始物質容易地合成。聚合物之合

成可，例如，先於適當有機溶劑例如四氫呋喃、二噁烷、乙酸乙酯、二甲基甲醯胺、丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)、二氯甲烷、氯仿、丙酮、甲基乙基酮等中，使含可聚合基團之單體溶解，及予以脫氣。可於與用於溶解單體相同或不同之適當溶劑中溶解自由基起始劑，然後添加於該單體溶液。適當之自由基起始劑包括，例如，2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯(Vazo™ 601, DuPont)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基)戊腈(Vazo™ 52, DuPont)與2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)(Vazo™ 67, DuPont)。以與用於單體溶液相同或不同之溶劑裝填反應容器，加熱至溫度40至140°C，通常為70至80°C。然後可添加起始劑溶液於反應容器，以逐滴方式添加單體溶液於該容器中。此反應混合物可予以冷卻，接著緩緩添加於迅速攪拌之供沉澱用之非溶劑中。適當之非溶劑包括，例如，水、醇類、鏈烷類、醚類、及其組合。收集聚合物，視需要以少量非溶劑沖洗，乾燥。欲進一步純化，可使聚合物再溶於適當溶劑中，使其沉澱，乾燥。

光阻劑組成物

本發明之較佳光阻劑組成物於負調顯影製程中用以形成極微細圖案時，相較於習知正調光微影技術，可提供解析度、頂部損耗、圖案崩塌、聚焦寬容度、曝光寬容度、感光速度與缺陷率之一或多者之增進。較佳光阻劑可進一步提供線及接觸孔之幾何均勻光阻劑圖案。本文所述之組成物可用於乾式微影或浸潤式微影製程。於正調顯影製程

中，亦發現光阻劑組成物之用途。

A. 基質聚合物

光阻劑組成物包括基質聚合物，例如上述聚合物。為部分光阻劑組成物層之基質聚合物，於軟烤、曝光於活化輻射及曝光後烘烤後，與光酸產生劑產生的酸反應之結果，於有機顯影劑中之溶解性產生變化。

基質聚合物以足以獲得所需厚度均勻塗層之量存在光阻劑組成物中。通常，以光阻劑組成物總固體量計為基準，基質聚合物存在光阻劑組成物中之量為 70 至 95wt%。

B. 光酸產生劑

光敏組成物進一步包含以足以於曝光於活化輻射後，於組成物塗層產生潛像之量使用之光酸產生劑(PAG)。舉例而言，以光阻劑組成物總固體量為基準計，光酸產生劑將係適當地以約 1 至 20wt%之量存在。通常，相較於非化學放大型材料，較少量 PAG 將適用於化學放大型光阻劑。

適當之 PAG 為化學放大型光阻劑技藝中已知及包括，舉例而言：鎘鹽，例如，三氟甲磺酸三苯鎘、三氟甲磺酸(對第三丁氧苯基)二苯鎘、三氟甲磺酸參(對第三丁氧苯基)鎘、對甲苯磺酸三苯鎘；硝苄基衍生物，例如，2-硝苄基-對甲苯磺酸酯、2,6-二硝苄基-對甲苯磺酸酯、與 2,4-二硝苄基-對甲苯磺酸酯；磺酸酯類，例如，1,2,3-參(甲磺醯氧)苯、1,2,3-參(三氟甲磺醯氧)苯、與 1,2,3-參(對甲苯磺醯氧)苯；重氮甲烷衍生物，例如，雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷；乙二醇衍生物，例如，

雙-0-(對甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟、與雙-0-(正丁磺醯基)- α -二甲基乙二肟；N-羥醯亞胺化合物之磺酸酯衍生物，例如，N-羥琥珀醯亞胺甲磺酸酯、N-羥琥珀醯亞胺三氯甲磺酸酯；及含鹵素之三吡化合物，例如，2-(4-甲氧苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、與 2-(4-甲氧苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡。可使用一或多個此類 PAG。

C. 溶劑

用於本發明光阻劑組成物之適當溶劑包括，例如：二醇醚類例如 2-甲氧基乙醚(二甘二甲醚(diglyme))、乙二醇單甲基醚、與丙二醇單甲基醚；丙二醇單甲基醚乙酸酯；乳酸酯類例如乳酸甲酯與乙酸乙酯；丙酸酯類例如丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙氧丙酸乙酯與 2-羥異丁酸甲酯；賽路蘇(Cellosolve)酯類例如賽路蘇乙酸甲酯；芳族烴例如甲苯與二甲苯；及酮類例如丙酮、甲基乙基酮、環己酮與 2-庚酮。溶劑摻合物例如二、三或多種上述溶劑之摻合物亦適當。以光阻劑組成物總重為基準計，溶劑於組成物中存在之量通常為 90 至 99wt%，更通常為 95 至 98wt%。

D. 其他成分

光阻劑組成物亦可包含其他視需要之物質。舉例而言，組成物可包含一或多種光化及對比染料、抗條紋劑、塑化劑、速度增進劑、敏化劑等。使用此類視需要之添加劑時，通常以微量存在組成物中，例如，以光阻劑組成物總固體量為基準計，為 0.1 至 10wt%。

本發明光阻劑組成物較佳之視需要添加劑為添加之

鹼，例如，己內醯胺類，其可提高經顯影之光阻劑立體影像(relief image)解析度。其他適當鹼性添加劑包括：烷胺類例如三丙胺與十二胺、芳基胺例如二苯胺、三苯胺、胺基酚、2-(4-胺苯基)-2-(4-羥苯基)丙烷等。該添加之鹼適當地以相當少量使用，例如，以光阻劑組成物總固體量為基準計，為 0.01 至 5wt%，較佳為 0.1 至 2wt%。

於光阻劑調配劑中可視需要使用界面活性聚合物作為添加劑，以藉由避免光阻劑層上需要頂部塗層，而簡化浸潤式微影製程。頂部塗層通常用以防止光阻劑成分(例如光酸產生劑)污染成像透鏡表面。添加於光阻劑調配劑之界面活性聚合物添加劑由於其相對低的表面自由能，因此於塗覆過程中，遷移至表面。界面活性聚合物添加劑必須比基質聚合物具有更低之表面自由能，俾使界面活性聚合物得以遷移至表面。界面活性聚合物添加劑之表面自由能通常為 10 至 40 mJ/m²。適當之界面活性聚合物為此項技藝中已知及包括，例如，由 Tsibouklis 及 Nevell(Advanced Materials, 2003, 15, pp. 647-650)所揭示者。適當之聚合物添加劑實例包括，例如，聚(丙烯酸正丁酯)、聚(甲基丙烯酸正丁酯)、聚(丙烯酸異丁酯)、聚(甲基丙烯酸異丁酯)、聚(二乙基矽氧烷)、聚(丁酸乙烯酯)、聚四氫呋喃、聚(丙二醇)、聚(氧化四亞甲)與氟化聚合物。一或多種添加劑聚合物通常可以相當少量存在光阻劑組成物中而仍提供有效結果。添加劑聚合物之含量可取決於，例如，該微影法係乾式或係浸潤式製程。例如，就浸潤式微影而言，

添加劑聚合物下限通常取決於需要防止光阻劑成分之浸出。較高之添加劑聚合物通常將導致圖案劣化。以光阻劑組成物總固體量為基準計，該一或多種聚合物添加劑存在本發明組成物中之量通常為 0.1 至 10wt%，更通常為 1 至 5wt%。添加劑聚合物之重量平均分子量通常小於 400,000，例如為 5000 至 50,000。

光阻劑組成物之製備

根據本發明所用光阻劑通常根據已知程序製備。舉例而言，可於溶劑成分中溶解光阻劑諸成分以製備本發明光阻劑組成物。符合需求之光阻劑總固體量係取決於例如組成物中之特定聚合物、最終層厚度與曝光波長等因素。光阻劑之固體量，以光阻劑組成物總重為基準計，通常於 1 至 10wt% 變化，更通常為 2 至 5wt%。

於例如下文敘述之負調顯影製程中，發現本發明光阻劑組成物特別適用，惟亦可用於顯影劑溶液中光阻劑層之曝光部分被移除之正調顯影。

負調顯影法

本發明進一步提供使用本發明光阻劑形成光阻立體影像及製造電子裝置之方法。本發明亦提供包含塗覆本發明光阻劑組成物之基板之新穎製造物件。茲將參照第 1A 圖至第 1E 圖敘述根據本發明之製程，其為利用負調顯影形成光微影圖案之製程流程實例說明。

第 1A 圖描繪可能包括許多層及特徵之基板 100 之橫截面。基板可為例如半導體，如矽或化合物半導體（例如，

III-V 或 II-VI)、玻璃、石英、陶瓷、銅等等材料。通常，基板為半導體晶圓，例如單晶矽或化合物半導體晶圓，其具有形成於其表面上之一或多層及圖案化特徵。可於基板 100 上提供一或多層待圖案化層 102。視需要，例如，希望於基板材料中形成構槽時，則底層基底基板材料本身可被圖案化。於基底基板材料本身圖案化之情形下，該圖案應被視為形成於基板層中。

該等層可包括，例如，一或多層導電層例如鋁、銅、鉬、鈮、鈦、鎢、合金、此類金屬之氮化物或矽化物、摻雜之非晶矽或摻雜之多晶矽等，一或多層介電層例如氧化矽、氮化矽、氮氧化矽、或金屬氧化物等，半導體層例如單晶矽，及其組合。待蝕刻之諸層可利用各種技術形成，例如，化學蒸氣沉積法(CVD)例如電漿加強 CVD、低壓 CVD 或磊晶生長、物理蒸氣沉積法(PVD)例如濺鍍或蒸發、或電鍍。該一或多層待圖案化層 102 之特定厚度將視材料及所形成之特定裝置而不同。

視待蝕刻之特定層、所使用之膜厚度及光微影材料與製程而定，可能需要於該 102 層上配置硬遮罩層 104 及/或底部抗反射塗層(BARC)106(其上將塗覆光阻劑層 108)。於例如光阻劑層非常薄，其中待蝕刻層需要顯著之蝕刻深度，及/或其中特定蝕刻劑之光阻劑選擇性差時，可能需要使用硬遮罩層 104。使用硬遮罩層時，待形成之光阻劑圖案可轉移至該硬遮罩層，其接著可作為蝕刻底層 102 之遮罩用。適當之硬遮罩材料及形成方法為此項技藝中已知。

代表性材料包括，例如，鎢、鈦、氮化鈦、氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁、氮氧化鋁、氧化鉛、非晶碳、氮氧化矽與氮化矽。硬遮罩層 104 可包括單一層或具不同材質之複數層。硬遮罩層舉例而言，可利用化學或物理蒸氣沉積法技術形成。

可能需要底部抗反射塗層 106，否則於光阻劑曝光期間，基板及/或底層會反射相當量入射輻射，使得所形成圖案品質受到不利影響。此類塗層可改善聚焦深度、曝光寬容度、線寬均一性及 CD 調控。當光阻劑曝光於深紫外光(300nm 或更少)[例如，KrF 準分子雷射光(248nm)或 ArF 準分子雷射光(193nm)]時，通常使用抗反射塗層。抗反射塗層 106 可包含單一層或複數個不同層。適當抗反射材料及形成之方法為此項技藝中已知。抗反射材料為市售可得，例如，由 Rohm and Haas Electronic Materials LLC (Marlborough, MA USA)以 AR™ 商標出售者，例如 AR™ 40A 與 AR™ 124 抗反射劑材料。

將如本文所述之光阻劑組成物施敷於基板之抗反射層 106 (若存在)上，以形成光阻劑層 108。光阻劑組成物可利用旋轉塗覆、浸塗、滾筒塗覆或其他習知塗覆技術施敷於基板。其中，以旋轉塗覆具代表性。就旋轉塗覆而言，可調整塗覆溶液之固體含量以根據所用特定塗覆設備、溶液黏度、塗覆工具速度及容許旋轉之時間量提供所需膜厚。光阻劑層 108 之厚度通常為約 500 至 3000 Å。

接著可將光阻劑層軟烤使其溶劑含量減至最少，從而

形成不黏之塗層及增進層對基板之黏著性。該軟烤可於加熱板上或於烘箱中進行，通常係使用加熱板。軟烤溫度及時間將視，例如，光阻劑之特定材質及厚度而定。通常係於溫度約 90 至 150°C 進行軟烤，時間為約 30 至 90 秒。

然後使光阻劑層 108 通過第一個光罩 112 曝光於活化輻射 110，以於曝光及未曝光區間產生溶解性差異。本文提及之使光阻劑組成物曝光於活化該組成物之輻射，係表明該輻射能於光阻劑組成物中形成潛像。光罩具有透光及不透光區 113、114，如圖示，其分別對應於在隨後正作用材料之顯影步驟中被保留及被移除之光阻劑層區域。曝光波長通常為次 400nm、次 300nm 或次 200nm，通常為 248nm 及 193nm。此方法可於浸潤式或乾式(非浸潤式)中使用。視曝光工具及光敏組成物成分而定，曝光能量通常為約 10 至 80mJ/cm²。

如第 1B 圖所示，經曝光之光阻劑層由未曝光及曝光區 108a、108b 組成。於光阻劑層 108 曝光後，進行曝光後烘烤(PEB)。PEB 可於，例如，加熱板上或烘箱中進行。PEB 之條件將視，例如，特定光阻劑組成物及層厚度而定。PEB 通常於溫度約 80 至 150°C 進行，時間為約 30 至 90 秒。

然後使經曝光之光阻劑層顯影以移除未曝光區 108a，留下曝光區 108b，形成如第 1C 圖所示之光阻劑圖案。該顯影劑通常為有機顯影劑，例如，選自酮類、酯類、醚類、烴類、及其混合物之溶劑。適當酮溶劑包括，例如，丙酮、2-己酮、5-甲基-2-己酮、2-庚酮、4-庚酮、1-辛酮、2-

辛酮、1-壬酮、2-壬酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮與甲基異丁基酮。適當酯溶劑包括，例如，乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇甲乙基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙基-3-乙氧丙酸酯、乙酸 3-甲氧丁酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯與乳酸丙酯。適當醚溶劑包括，例如，二噁烷、四氫呋喃與二醇醚溶劑，例如，乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單乙基醚與甲氧甲基丁醇。適當鹽胺溶劑包括，例如，N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙鹽胺與 N,N-二甲基甲鹽胺。適當烴溶劑包括，例如，芳族烴溶劑例如甲苯與二甲苯。此外，可使用彼等溶劑之混合物、或與除了上述以外之其他溶劑混合或與水混合之一或多個所列舉溶劑。其中，以 2-庚酮及 5-甲基-2-己酮為特佳。其他適當溶劑包括於光阻劑組成物中使用者。

顯影劑中之溶劑可呈實質上之純物質存在，例如，以顯影劑總重為基準計，其量大於 95wt%、大於 98wt% 或大於 99wt%。於顯影劑中使用溶劑混合物之情形下，彼等溶劑之沸點彼等溶劑之沸點最好相近。以顯影劑總重為基準計，彼等溶劑通常以 50wt% 至 100wt%，更通常為 80wt% 至 100wt% 之量存在。

顯影劑材料可包括視需要之添加劑，例如，上文有關

光阻劑敘述之界面活性劑。此類視需要之添加劑通常以較小濃度存在，例如，以顯影劑總重為基準計，其量為約 0.01 至 5 wt%。

顯影劑可利用已知技術(例如，旋轉塗覆或混拌塗覆)施敷於基板。顯影時間為有效移除光阻劑未曝光區之期間，通常為 5 至 30 秒。顯影通常於室溫進行。顯影程序可於顯影後不用清洗下進行。就此而言，係已發現該顯影程序可產生無殘留物之晶圓表面，使得此清洗步驟變得不需要。

若存在 BARC 層 106 時，係使用光阻劑圖案 108b 為蝕刻遮罩進行選擇性蝕刻，而使底層之硬遮罩層 104 曝露。然後該硬遮罩層再使用光阻劑圖案 108b 為蝕刻遮罩進行選擇性蝕刻，產生圖案化之 BARC 及硬遮罩層 106'、104'，如第 1D 圖所示。適當蝕刻技術及用於蝕刻該 BARC 層與硬遮罩層之化學為此項技藝中已知及將視，例如，彼等層之特定材質而不同。通常使用乾式蝕刻(例如反應性離子蝕刻)法。然後使用已知技術，例如，氧氣電漿灰化法，自基板上移除光阻劑圖案 108b 及經圖案化之 BARC 層 106'。

使用硬遮罩圖案 104' 作為蝕刻遮罩，進行一或多層 102 之選擇性蝕刻。適當蝕刻技術及蝕刻該底層 102 之化學品為此項技藝中已知，通常係使用乾式蝕刻(例如反應性離子蝕刻)法。然後使用已知技術，例如，乾式蝕刻(例如反應性離子蝕刻)法，自基板表面移除經圖案化之硬遮罩層 104'。所得結構為蝕刻特徵之圖案 102'，如第 1E 圖所

圖示。於替代之例示方法中，可能期望直接使用光阻劑圖案 108b 使該 102 層圖案化，而不須使用硬遮罩層 104。是否使用直接圖案化將取決於例如相關材料、光阻劑選擇性、光阻劑圖案厚度及圖案大小等因素。

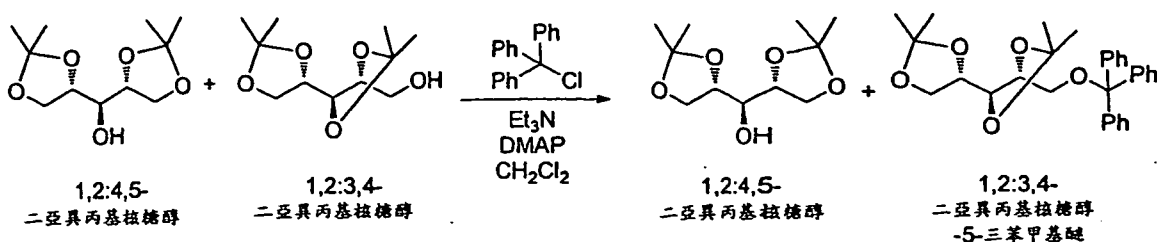
本發明之負調顯影法並不限於上述例示方法。舉例而言，本發明光阻劑組成物可用於製造接觸孔之負調顯影雙重曝光方法中。此類製程之例示為參照第 1 圖所述技術之變異法，惟使用與第一次曝光不同圖案之光阻劑層之額外曝光。於此製程中，光阻劑層通過第一個曝光步驟之光罩曝光於光化輻射。該光罩包含形成光罩不透光區之一系列平行線。於第一次曝光後，光阻劑層之第二次曝光係通過包含方向彼等與第一個光罩的線條垂直之一系列線條之第二個光罩進行。所得光阻劑層包含未曝光區、一次曝光區及兩次曝光區。

經第二次曝光後，如上述使光阻劑層進行曝光後烘烤及使用顯影劑顯影。移除對應於兩個光罩線條交點之未曝光區，留下光阻之一次及兩次曝光區。然後可參照第 1 圖，如上述使所得結構圖案化。此方法特別適於形成電子裝置製造中之接觸孔。

實施例

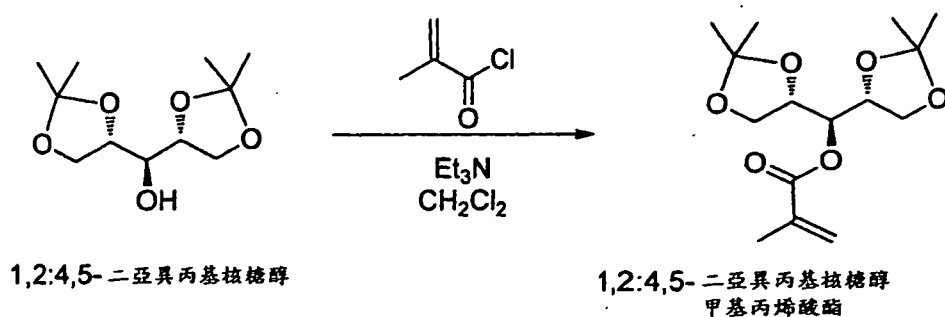
單體合成

利用下合成方法，可有效地分離 1,2:4,5-二亞異丙基核糖醇以製造純(不含異構物) 1,2:4,5-二亞異丙基核糖醇系聚合單體，而得以製備純甲基丙烯酸雙(2,2-二甲基



氮氣下，使 47.0g 二亞異丙基核糖醇異構物(202mmol，含有約 59.5mmol 一級醇)與三乙胺(16.9mL, 121mmol, 0.6 eq)及 DMAP(396mg, 3.238mmol, 0.016eq)一起溶於 225mL 乾燥二氯甲烷中。使三苯甲基氯(22.6g, 80.9mmol, 0.4 eq)混於最少量無水二氯甲烷中，將其逐滴添加至該經攪拌之反應溶液中。於室溫攪拌此混合物隔夜。將反應混合物傾入至碳酸氫鈉飽和溶液中，攪拌 30 分鐘。此混合物以乙醚萃取三次。合併之有機相以鹽液洗滌一次，以硫酸鎂乾燥，於旋轉式蒸發器上濃縮，於高度真空下，去除殘留揮發物。於 135 至 140°C，1.2 至 1.6 托，使用 Kugelrohr 蒸餾法蒸餾殘留物，得到 29.3g 呈無色油之雙(2,2-二甲基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)甲醇。

步驟 3. 雙(2,2-二甲基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)甲醇之酯化反應

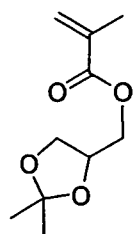


氮氣下，使雙(2,2-二甲基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)

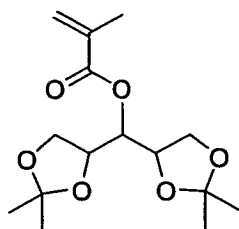
甲醇 (29.3g, 126mmol, 1.00eq) 與 三乙胺 (35.2mL, 252mmol, 2.0eq) 一起溶於二氯甲烷 (135mL) 中。逐滴添加於二氯甲烷 (30mL) 中之 甲基丙烯酸鹽 (14.8mL, 15.8g, 151mmol, 1.20 eq), 攪拌此混合物隔夜。添加 甲醇 (5mL), 攪拌反應 30 分鐘, 以稀鹽液 (1/3 飽和) 洗滌反應溶液數次。水相以乙醚再萃取一次, 使萃取物與二氯甲烷相合併。有機相以硫酸鎂乾燥, 過濾, 於旋轉式蒸發器上濃縮。使濃縮物溶於少量乙醚中, 產生白色雜質沉澱, 此沉澱未進一步鑑定。添加一匙硫酸鎂, 通過矽藻土短栓過濾此溶液。使用數等份乙醚徹底溶洗產物, 於旋轉式蒸發器上濃縮, 於高度真空下乾燥, 得到 36.0g 呈無色油之 甲基丙烯酸雙 (2,2-二甲基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基) 甲酯 (IPRMA), 於冷凍庫中令其緩緩結晶化成為白色粉末。

基質聚合物之合成

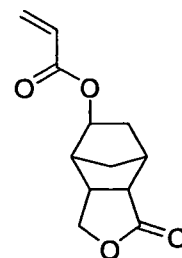
於下文實施例中, 共聚物之合成係使用下述單體:



IPGMA



IPRMA

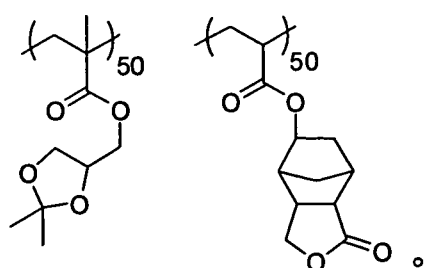


OTDA

聚 (IPGMA/OTDA) 之合成

使單體 IPGMA (18.96g) 與 OTDA (21.04g) 溶於 60g 丙二醇甲基醚乙酸酯 (PGMEA) 中。然後以氮氣鼓泡 20 分鐘進行

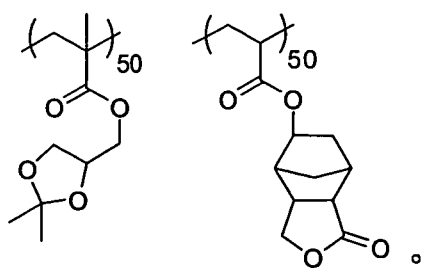
該單體溶液之脫氣。於配備冷凝器及機械攪拌器之 500mL 三頸燒瓶中，裝填 PGMEA(32.455g)，以氮氣鼓泡 20 分鐘進行溶劑之脫氣，隨後帶至溫度 80°C。使 V601(二甲基-2,2-偶氮二異丁酸酯)(3.052g)溶於 8g PGMEA 中，以氮氣鼓泡 20 分鐘進行此起始劑溶液之脫氣。添加起始劑溶液至反應燒瓶中，接著在劇烈攪拌及氮氣氛圍下，於 3 小時期間，將單體溶液逐滴饋入反應器中。完成單體饋入後，令此聚合混合物於 80°C 再靜置一小時。經總共 4 小時聚合時間(3 小時饋入及 1 小時饋入後攪拌)後，令聚合混合物冷卻至室溫。於甲基第三丁基醚(MTBE)(1671g)中進行沉澱反應。過濾沉澱粉末，風乾隔夜，再溶於 120g THF 中，於 MTBE(1671g)中再沉澱。過濾收集最終聚合物，風乾隔夜，進一步於 60°C 真空乾燥 48 小時，得到 33.5g(84%產率， $M_w=11,117$ 及 $M_w/M_n=1.91$)下述"聚合物 A"：



聚(IPRMA/OTDA)之合成

使單體 IPRMA(14.37g)與 OTDA(10.63g)溶於 37.5g PGMEA 中。然後以氮氣鼓泡 20 分鐘進行該單體溶液之脫氣。於配備冷凝器及機械攪拌器之 500 mL 三頸燒瓶中，裝填 PGMEA(18.404g)，以氮氣鼓泡 20 分鐘進行溶劑之脫氣，隨後帶至溫度 80°C。使 V601(1.102g)溶於 8g PGMEA 中，

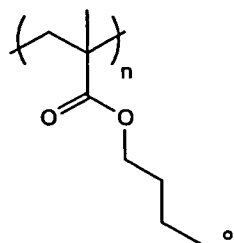
以氮氣鼓泡 20 分鐘進行此起始劑溶液之脫氣。添加起始劑溶液至反應燒瓶中，接著在劇烈攪拌及氮氣氛圍下，於 3 小時期間，將單體溶液逐滴饋入反應器中。完成單體饋入後，令此聚合混合物於 80°C 再靜置一小時。經總共 4 小時聚合時間(3 小時饋入及 1 小時饋入後攪拌)後，令聚合混合物冷卻至室溫。於 MTBE(1044g)中進行沉澱反應。過濾沉澱粉末，風乾隔夜，再溶於 75g THF 中，於 MTBE(1044g)中再沉澱。過濾收集最終聚合物，風乾隔夜，進一步於 60°C 真空乾燥 48 小時，得到 17.64g(70%產率， $M_w=10,525$ 及 $M_w/M_n=1.63$)下述"聚合物 B"：



添加劑聚合物之合成：聚(n-BMA)

使 13.01g 甲基丙烯酸正丁酯(n-BMA)溶於 7g THF 中。以氮氣鼓泡 20 分鐘進行此混合物之脫氣。於配備冷凝器、氮氣入口與機械攪拌器之 500mL 燒瓶中裝填 8g THF，將此溶液帶至溫度 67°C。使 2.11g V601(為單體之 10.0mol%)溶於 2g THF，將其倒入燒瓶中。以 6.29mL/h 之速率，將單體溶液饋入該反應器中。此單體饋入進行 3 小時 30 分鐘。完成單體饋入後，於 67°C 追加攪拌此聚合混合物 30 分鐘。經總共 4 小時聚合時間(3 小時 30 分鐘饋入及 30 分鐘攪拌)後，添加 7g THF 於反應器，冷卻此聚合混合物至

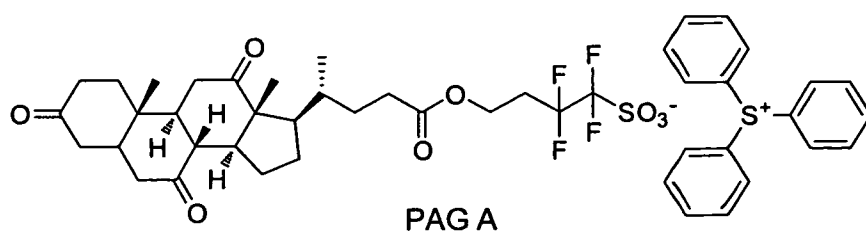
室溫。於 0.4L 冷甲醇中進行沉澱反應。過濾後，於 60°C 真空烘箱中乾燥該聚合物 48 小時，得到 8.4g ($M_w = 12,284$ 及 $M_w/M_n = 1.79$) 下述"添加劑 A"：



光阻劑組成物調配劑

實施例 1 (比較例)

使 2.624g 聚合物 A 與 0.064g 添加劑 A 溶於 29.040g PGMEA、19.360g 環己酮、與 48.400g 2-羥異丁酸甲酯中。添加 0.480g 下述"PAG A"與 0.032g 1-(第三丁氧羰基)-4-羥哌啶於此混合物。所得混合物於滾筒上滾動六小時，然後通過孔徑 0.2 微米之鐵氟龍(Teflon)濾器過濾。



實施例 2

使 2.624g 聚合物 B 與 0.064g 添加劑 A 溶於 29.040g PGMEA、19.360g 環己酮、與 48.400g 2-羥異丁酸甲酯中。添加 0.480g PAG A 與 0.032g 1-(第三丁氧羰基)-4-羥哌啶於此混合物。所得混合物於滾筒上滾動六小時，然後通過孔徑 0.2 微米之鐵氟龍濾器過濾。

實施例 3 (比較例)

使 2.784g 聚合物 A 與 0.064g 添加劑 A 溶於 29.040g PGMEA、19.360g 環己酮、與 48.400g 2-羥異丁酸甲酯中。添加 0.320g PAG A 與 0.032g 1-(第三丁氧羰基)-4-羥哌啶於此混合物。所得混合物於滾筒上滾動六小時，然後通過孔徑 0.2 微米之鐵氟龍濾器過濾。

實施例 4

使 2.784g 聚合物 B 與 0.064g 添加劑 A 溶於 29.040g PGMEA、19.360g 環己酮、與 48.400g 2-羥異丁酸甲酯中。添加 0.320g PAG A 與 0.032g 1-(第三丁氧羰基)-4-羥哌啶於此混合物。所得混合物於滾筒上滾動六小時，然後通過孔徑 0.2 微米之鐵氟龍濾器過濾。

乾式微影製程及對照評估

實施例 5 至 8

使用連接於最大數值孔徑(NA)為 0.75 之 ASML/1100 掃描器之 TEL CleanTrack ACT 8，於 200mm 矽晶圓上進行乾式微影製程，以獲得實施例 1 至 4 各光阻劑組成物之 NTD 對比曲線。以 ARTM77 底部抗反射塗覆(BARC)材料(Rohm and Haas Electronic Materials)旋轉塗覆矽晶圓，於 205°C 烘烤 60 秒，得到 840 Å 之膜厚度。於 TEL CleanTrack ACT 8 塗覆機/顯影機上，將實施例 1 至 4 之光阻劑組成物塗覆於經 BARC 塗覆之晶圓，於 90°C 軟烤 60 秒，以提供 900 Å 厚之光阻劑層。

然後使用 0.75NA 及具 0.89 外環半徑(outer sigma)與 0.64 內環半徑(inner sigma)之 Quadrapole 30 照明條

件，通過空白遮罩(blank mask)，使彼等光阻劑塗層晶圓曝光。以起始劑量 $1.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ ， $0.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 遞增之方式，使晶圓上 10×10 陣列之 100 個晶粒曝光進行曝光，劑量範圍涵蓋 1.0 至 $40.6\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。經曝光之晶圓於溫度 90 及 85°C 進行曝光後烘烤 60 秒，然後於 TEL CleanTrack ACT 8 塗覆機/顯影機上，使用 2-庚酮顯影 25 秒。於 ThermaWave Optiprobe(KLA-Tencor)上，測量不同曝光劑量之殘餘膜厚度，以殘餘膜厚度為曝光能量之函數作圖，製得 NTD 對比曲線。從對比曲線測定閥值能量(E_{th})(達到不變膜厚度之最低能量)，以其作為 NTD 製程之各光阻劑組成物感光度之測量。微影實施例 5 至 8 之摘述列於表 1 中。

第 2 圖比較得自微影實施例 5 與 6 之對比曲線，其中係比較光阻劑調配劑實施例 1 與 2，察看兩個脫離基單體(例如 IPGMA 與 IPRMA)間之差異。當前之聚合物 A 共聚物組成，即使於限制其操作視窗(process window)之 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 起始曝光能量下，含 IPGMA 之調配劑(實施例 1)也變成部分不可溶，於 $3.8\text{mJ}/\text{cm}^2$ 達到其 E_{th} 值。對照之下，含 IPRMA 之調配劑(實施例 2)直到曝光能量達到約 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 才完全溶解，於 $7.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 展示其 E_{th} 值。為了減緩聚合物 A 與 B 之感光速度，乃於調配劑實施例 3 與 4 中使用較低之 PAG 裝填量，於微影實施例 7 與 8 中使用較低之 PEB 溫度。

第 3 圖比較得自微影實施例 7 與 8 之對比曲線。再一次地，含 IPGMA 之調配劑(實施例 3)即使於限制其操作視窗之 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 曝光能量下，也變成部分不可溶，於 $6.2\text{mJ}/\text{cm}^2$

達到其 E_{th} 值。IPRMA 調配劑(實施例 4)於 $8.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 下，顯示無光微影反應，然後於 $16.2\text{mJ}/\text{cm}^2$ 展示其 E_{th} 值。在給定之共聚物組成物(具 OTDA 單體之 50/50 共聚物組成物)，IPRMA 似乎於兩種不同調配劑中(實施例 1 至 4)及兩種不同製程條件下(實施例 5 至 8)展現較佳之操作視窗。

表 1

實施例	光阻劑組成物	基質聚合物	PAG 裝填量*	PEB 溫度	E_{th}
5(比較例)	實施例 1(比較例)	A	15%	90°C	$3.8\text{mJ}/\text{cm}^2$
6	實施例 2	B	15%	90°C	$7.4\text{mJ}/\text{cm}^2$
7(比較例)	實施例 3(比較例)	A	10%	85°C	$6.2\text{mJ}/\text{cm}^2$
8	實施例 4	B	10%	85°C	$16.2\text{mJ}/\text{cm}^2$

*以溶劑以外之固體重量%為基準計

浸潤式微影製程

實施例 9 至 10

於 TEL CLEAN TRAC LITHIUS i+塗覆機/顯影機上，以 AR™ 40A 抗反射劑(Rohm and Haas Electronic Materials)旋轉塗覆 300mm 矽晶圓，以形成第一底部抗反射塗層(BARC)。於 215°C 烘烤晶圓 60 秒，得到 840 Å 之第一 BARC 膜厚度。接著使用 AR™ 124 抗反射劑(Rohm and Haas Electronic Materials)，於第一 BARC 上塗覆第二 BARC 層，於 205°C 烘烤 60 秒，以產生 200 Å 頂部 BARC 層。然後於 TEL CLEAN TRACK LITHIUS i+塗覆機/顯影機上，塗覆實施例 4 至 6 之光阻劑調配劑於經雙層 BARC 塗層之晶圓上，於 90°C 軟烤 60 秒，以提供 900 Å 厚之光阻劑層。

於 ASML TWINSKAN XT:1900i 浸潤式掃描器上，使用 1.35NA, 0.9 外環半徑, 0.7 內環半徑及 XY 偏軸(polarization) 之四元組(crossed sectoral quadruple) (C-Quad) 照明設備，通過遮罩使彼等光阻劑塗層晶圓曝光。經曝光之晶圓於 85°C 進行曝光後烘烤 60 秒，然後於 TEL CLEAN TRACK™ LITHIUS™ i+ 塗覆機/顯影機上，使用 2-庚酮顯影 25 秒，以得到負調圖案。使用 60nm 之遮罩 CD(遮罩上不透光環之直徑)與 90nm 之間距 CD(遮罩 CD 加上不透光環間之距離)，於 Hitachi CG4000 CD SEM 上測量臨界尺寸(CD)，以比較各調配劑約 45nm 接觸孔之解析能力。

浸潤式微影結果摘錄於表 2。如同從乾式微影條件下之 NTD 對比曲線數據所預期，含 IPGMA 之調配劑(實施例 3)比含 IPRMA 之調配劑(實施例 4)展現快許多之感光速度。於相同操作條件下，含 IPRMA 之調配劑(實施例 4)比含 IPGMA 之調配劑(實施例 3)展現更佳之曝光寬容度。

表 2

實施例	光阻劑組成物	PEB 溫度	E_s^*	曝光寬容度
9(比較例)	實施例 3(比較例)	85°C	26.7mJ/cm ²	1.5nm/(mJ/cm ²)
10	實施例 4	85°C	82.1mJ/cm ²	0.6nm/(mJ/cm ²)

*以 90nm 間距印刷 45nm 接觸孔之曝光能量

【圖式簡單說明】

第 1A 圖至第 1E 圖說明用於形成根據本發明光微影圖案之製程流程；及

第 2 至 3 圖為實施例中所述光阻劑組成物之對比曲

線。

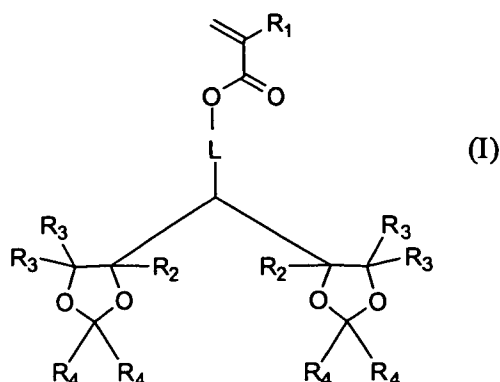
【主要元件符號說明】

100	基板	102	一或多層待圖案化層
102'	蝕刻特徵之圖案	104	硬遮罩層
104'	圖案化之硬遮罩層	106	底部抗反射塗層
106'	圖案化之底部抗反射塗層		
108	光阻劑層	108a	未曝光區
108b	曝光區	110	活化輻射
112	第一個光罩	113	透光區
114	不透光區		

七、申請專利範圍：

1. 一種聚合物，其包含：

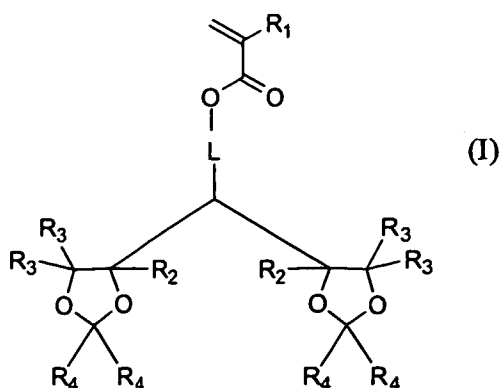
由具以下通式(I)之單體形成之第一單元：



式中：L 代表單鍵或 C₁ 至 C₁₀ 有機基團；R₁ 代表氫或 C₁ 至 C₃ 烷基；R₂ 各自獨立地代表氫原子或 C₁ 至 C₁₀ 有機基團；R₃ 各自獨立地代表氫原子或 C₁ 至 C₁₀ 有機基團，彼等結合於共同之碳原子者視需要一起形成環；及 R₄ 各自獨立地代表 C₁ 至 C₁₀ 有機基團，彼等結合於共同之碳原子者視需要一起形成環；以及含有內酯部分之第二單元。

2. 一種光阻劑組成物，其包含：

聚合物，其包含由具以下通式(I)之單體形成之第一單元：



式中：L 代表單鍵或 C₁ 至 C₁₀ 有機基團；R₁ 代表氫或 C₁

至 C_3 烷基； R_2 各自獨立地代表氫原子或 C_1 至 C_{10} 有機基團； R_3 各自獨立地代表氫原子或 C_1 至 C_{10} 有機基團，彼等結合於共同之碳原子者視需要一起形成環；及 R_4 各自獨立地代表 C_1 至 C_{10} 有機基團，彼等結合於共同之碳原子者視需要一起形成環；及

光酸產生劑。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之光阻劑組成物，其中該聚合物進一步包含含有內酯部分之第二單元。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之光阻劑組成物，其中該聚合物進一步包含含有醚、酯、極性基團或酸不穩定部分之第三單元，其中該第三單元與該第一單元及該第二單元不同。
5. 如申請專利範圍第 2 項所述之光阻劑組成物，其中該聚合物進一步包含由為(甲基)丙烯酸之酸不穩定烷基或烷氧基酯之單體形成之單元。
6. 一種經塗覆之基板，其包含基板及於該基板之表面之如申請專利範圍第 2 項所述之光阻劑組成物層。
7. 一種形成光微影圖案之方法，其包括：
 - (a) 提供基板，該基板包含於該基板表面上之一或多層待圖案化層；
 - (b) 於該一或多層待圖案化層上施敷如申請專利範圍第 2 項所述之光阻劑組成物層；
 - (c) 使該光阻劑組成物層圖案式曝光於光化輻射；
 - (d) 於曝光後烘烤程序中，加熱該經曝光之光阻劑組成

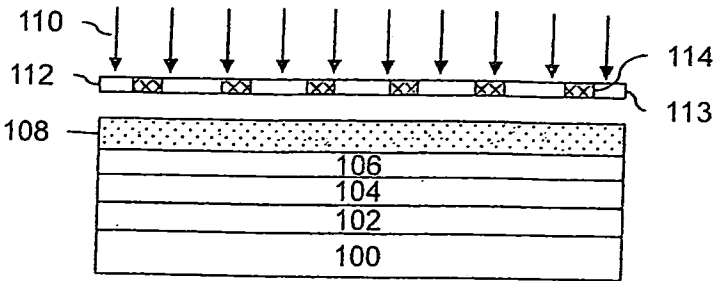
物層；及

(e) 施敷顯影劑於該光阻劑組成物層以移除該光阻劑層之一部分，從而形成光阻劑圖案。

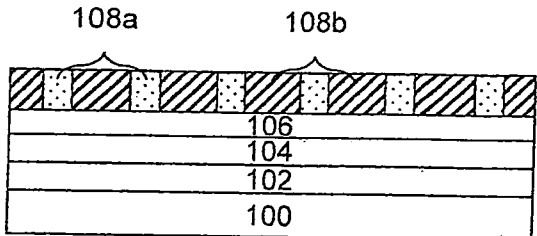
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中係以該顯影劑去除該光阻劑層之未曝光區，以形成該光阻劑圖案。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中，該聚合物進一步包含含有內酯部分之第二單元。

八、圖式：

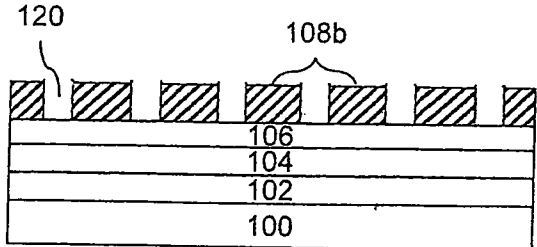
第1A圖



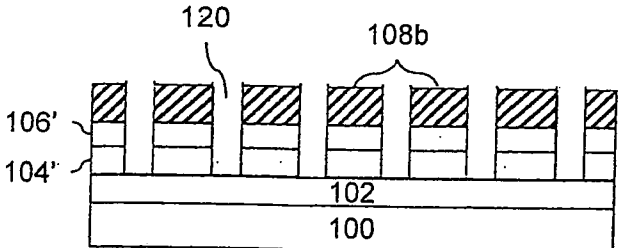
第1B圖



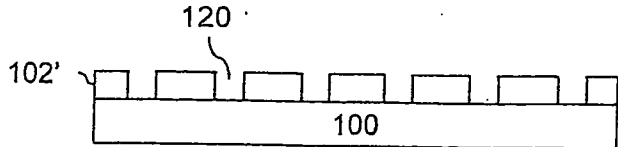
第1C圖

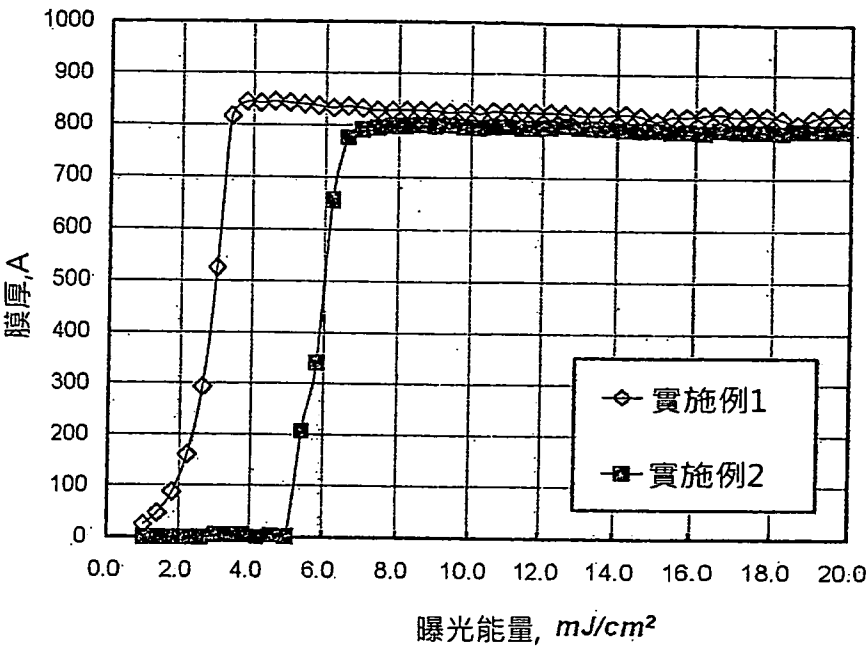


第1D圖

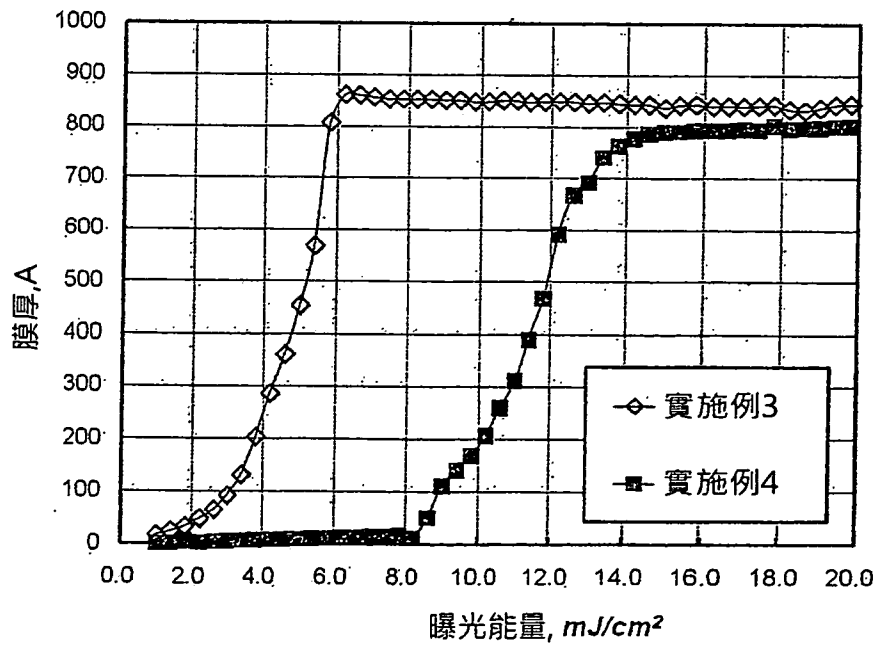


第1E圖





第2圖



第3圖