

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 ☒ V 主張國際優先權：

【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 11 月 20 日；60/427,809 (主張優先權)

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】

本發明大體上係關於多層光阻系統。於一特定方面，本發明係關於與外覆塗層的光阻(特別是外覆塗層的含矽光阻)一起使用之底層組合物。

【先前技術】

光阻是一種用於將影像轉移至基板之光敏膜。光阻塗層係在基板上成形，再使光阻層經由光罩曝光於激活輻射源。光罩具有相對於激活輻射呈不透明之區域，以及相對於激活輻射呈透明之區域。曝光於激活輻射對該光阻塗層提供一種光誘發之化學變化，由而將光罩上的圖樣轉移至經光阻塗層的基板上。曝光後，光阻經顯影，由而提供一種可使基板選擇性操作的浮凸影像。

光阻可為正作用型或負作用型。就大多數的負作用型光阻而言，曝光於激活輻射的塗層部分係在光阻組合物的光激活化合物及聚合劑之間的反應進行聚合或交聯。由而，使經曝光的塗層部分在顯影液中溶解得比未經曝光的部分少。就正作用型光阻而言，經曝光的部分在顯影液中溶解較多，而未經曝光的部分相較下保持對顯影劑之難溶性。大體而言，光阻組合物至少包含一種樹脂黏合劑成分及光激活劑。

近來，化學放大型光阻的使用日增，特別是使用在形成次微米影像及其他高效能應用上。此等光阻可為負作用型或正作用型，且每個光生成酸單元大體上包含許多交聯

事件(就負作用型光阻而言)或去保護反應(就正作用型光阻而言)。在正作用型化學放大型光阻的情形下，係使用若干陽離子性光起始劑，誘發切斷光阻黏合劑所懸突出之若干“嵌段”基，或是切斷某些包括光阻黏合劑骨架的基。例如參見美國專利第 5,075,199；4,968,581；4,810,613；及 4,491,628 號，以及加拿大專利申請案第 2,001,384 號。當經由使此光阻塗層曝光而切斷嵌段基時，即形成極性官能基，例如羧基或醯胺基，由而導致光阻塗層之曝光區及未曝光區有不同溶解度之特性。亦參照 R.D. Allen 等人，Proceedings of SPIE, 2724: 334-343 (1996)；及 P. Trefonas 等人，第 11 屆光聚合物國際研討會會刊(塑膠工程協會) [Proceedings of the 11th International Conference on Photopolymers (Soc. of Plastics Engineers)]，第 44 至 58 頁 (1997 年，10 月 6 日)。

積體電路的密度增加，造成較高解析度圖樣生成能力的需求。改善解析度之一種方法，包含在圖樣形成期間使用較短波長的光。約 200 至 280 nm 之較短波長可藉由使用深 UV(“DUV”)源，例如加有適宜濾鏡的汞/氙(“Hg/Xe”)燈獲得。此外，可使用 KrF (248 nm)或 ArF (193 nm)激元鐳射作為曝光源。不過，於較短波長時，曝光工具(可能是激元步進器，或是步進及掃瞄工具)之聚焦深度可能有不良影響。聚焦深度(“DOF”)，是由影像焦面至由該焦面投射之影像殘留於實質上可接受之焦點間的距離範圍。DOF 與波長及透鏡數值口徑之間的關係如公式： $DOF \propto \lambda/2$

【發明內容】

本發明提供一種新穎的多層光阻系統，其中一層包括塗層於「底層」或底層組合物上之含矽光阻組合物。

本發明底層組合物較佳含有可提供增強之耐蝕刻性(尤其是耐電漿蝕刻)的部分，以及發色團部分，該發色團部分可吸收在外覆塗層之光阻上的曝光輻射，以預防或抑制回光至光阻層的輻射之不為所欲的反射。

基本上，耐蝕刻部分與發色團部分為不同的官能基。耐蝕刻部分與發色團部分可適當地存於單一(主要)成分上，或是以底層組合物的不同(非共價性鍵結之)成分的一部分存在。一般而言，較佳該耐蝕刻部分與發色團部分係存於不同底層組合物成分上。

較佳之耐蝕刻部分包含芳族及脂環族基，例如：視需要經取代之苯基(包含酚)、視需要經取代之萘基、視需要經取代之金剛烷基(adamantyl)、視需要經取代之原冰片烷基(norbornyl)等。以視需要經取代之酚族基為特佳。

較佳之發色團部分可依使用於使外覆塗層之光阻層成像之曝光輻射的波長而異。就以深 UV 輻射(例如少於 300 nm，特別是約 248 nm)使之成像的本發明多層光阻系統而言，蒽為特別適宜的發色團基。其他芳族基亦可使用作為發色團部分，尤其是多環(稠合環或分離環)芳族基，例如萘基、菲基、芴基(fluorenyl)、吡啶基等。

本發明較佳之底層組合物包括一種或多種樹脂。該耐蝕刻基與發色團基可呈一種或多種此等樹脂之重複單元的

一部分之方式存在。本發明特佳之底層組合物包括一種包括耐蝕刻部分的第一樹脂，以及包括發色團部分的第二樹脂(異於第一樹脂，亦即，非共價性鍵結於第一樹脂)；亦即，該底層組合物包括不同樹脂的摻合物。

本發明特佳之底層組合物包括賦予耐蝕刻特性的酚族樹脂，以及包括發色團部分，例如蒽或其他芳族基的第二樹脂。本文所指之酚族樹脂包含任一種包括酚族基作為重複單元成分之樹脂，且包含共聚物、三元共聚物、及其他更高級的聚合物，例如丙烯酸酯/酚共聚物等。基本上，使用於底層組合物的較佳酚族樹脂包含酚醛清漆樹脂及聚(乙烯基酚)樹脂。

包含發色團部分之適宜樹脂包含丙烯酸酯樹脂，例如，由甲基丙烯酸甲基蒽酯或丙烯酸甲基蒽酯與其他反應性單體聚合而提供之樹脂。

較宜，使底層組合物經硬化、交聯或處理，而減少其與外覆塗層之光阻層間之交混。本文所指底層組合物之交聯，包含在組合物成分間形成共價鍵結以及組合物的硬化，其中，共價鍵是否形成皆可，但底層組合物與外覆塗層之光阻組合物層間之交混減少。

較佳，交聯之(硬化之)底層組合物在塗敷外覆塗層之光阻層以前先經熱處理。底層組合物亦可用輻射(例如，與具有如同後續用於使外覆塗層之光阻層成像的波長之相同輻射)處理，而達成交聯/硬化。

為有助於在相對地溫和的條件下(例如於180℃以下進

行熱處理)進行固化/交聯/硬化，較佳係底層組合物含有酸或酸生成劑化合物如熱酸生成劑化合物，以及較佳含有不同的交聯劑成分例如以胺為基架的材料，例如蜜胺或苯并胍胺樹脂。就此等交聯組合物而言，所塗敷之底層可在塗敷外覆塗層之可經光成像的組合物以前經予交聯，例如藉由適宜之熱處理，例如於 140°C、150°C、160°C、180°C 或 200°C 加熱一段適於交聯的時間，例如 0.5、1 或 2 分鐘。該底層組合物較好是不可經光成像者，亦即，影像實質上不可在底層組合物塗層中形成圖樣，以與外覆塗層之光阻層區別。

適宜的底層組合物亦可實質上不含不同的交聯劑成分及/或酸或酸生成劑化合物。此等組合物較佳是在相對激烈的條件下進行熱處理，以促進硬化/交聯，例如於至少 180°C、190°C 或 200°C 加熱一段足以硬化的時間，例如 0.5、1 或 2 分鐘。

較佳，塗敷於本發明底層組合物上之光阻含有其中包括矽原子的聚合物。較佳，使用於本發明多層光阻系統中的光阻含有苯基，尤其是酚族基。

特佳，使用於本發明多層系統中的光阻為化學放大正作用型光阻，亦即，該等光阻含有包括光酸不安定基之成分(如樹脂)。較佳之光酸不安定基包含光酸不安定酯或縮醛基，例如可以接枝於酚族-OH 基上的基。例如，接枝於羥基上的酯為較佳之酸不安定基(在光生成之酸存在下發生去酯化作用，而提供可溶於顯影劑之羧基)。此等酯可藉

由鹵化乙酯化合物(例如氯乙酸第三丁酯)與酚族羥基反應而提供。縮醛基亦為較佳之光酸不安定基；例如：乙烯基醚化合物可接枝於酚族羥基部分，而提供光酸不安定縮醛基。適宜之乙烯基醚試劑提供光酸不安定縮醛基，包含具有至少一個 $-(CH=CH)-O-$ 基之化合物，例如乙基乙烯基醚等。

使用於本發明光阻系統之特佳共聚物包含矽原子，以及包括下列之重複單元：i) 酚，ii) 包括光酸不安定部分之苯基，及 iii) 經或不經光酸不安定基或水性、鹼性生成基以外的基(例如磺醯酸酯、鹵素、烷基等)取代之苯基。此等聚合物中，較佳單元 i)、ii) 及 iii) 之苯基為懸突基，而且聚合物骨架包括鍵結之 Si 或 SiO 基。

本發明亦包含經如本文所揭示之多層光阻系統塗層的基板。較佳之基板包含例如：微電子晶圓基板(例如矽晶圓)、光電子裝置基板等。

亦提供形成光阻浮凸影像及經處理之微電子基板的方法。此等方法可適當地包括將本發明底層組合物之塗層塗敷於基板(該基板上可能已事先塗敷一層或更多層無機或有機層)；視需要處理(例如藉由熱處理)該經塗敷之底層組合物塗層，以使該底層組合物交聯(硬化)；在該底層組合物上塗敷矽光阻層(該底層組合物上可能加設一層或更多層無機或有機層)；以可形成圖樣的激活輻射(尤其是次 300 nm 輻射，如 248 nm 輻射)曝光該塗敷之光阻塗層；以及對經成像方法(image-wise)曝光之光阻塗層施行顯影，而提供

光阻浮凸影像。接著可對因顯影而裸露的光阻區進行選擇性處理，例如：以亦會穿透底層組合物塗層之電漿氣體處理。

本發明之其他方面將揭示於下文。

【實施方式】

如上文之討論，本發明提供一種光阻系統，該光阻系統包含一位於含矽光阻層下方之有機塗層組合物。該底層組合物包括耐蝕刻部分以及發色團部分，且該底層組合物在塗敷外覆塗層的光阻層之前，可適宜地藉由熱處理而予以交聯。

特佳之底層組合物包括在相同或不同樹脂部分上的蒽及酚族部分。

較佳，本發明底層組合物之樹脂的重量平均分子量(Mw)約 1,000 至約 10,000,000 道耳吞，更典型約 5,000 至約 1,000,000 道耳吞，而數均分子量(Mn)約 500 至約 1,000,000 道耳吞。分子量(Mw 或 Mn)宜由凝膠滲透層析予以決定。

底層組合物之樹脂成分(可為單一樹脂或多種樹脂的摻合物)濃度的變異範圍相當廣，大體上，所用之樹脂濃度為組合物總乾物成分(除了溶劑載體以外的所有成分)之約 60 至 100 重量百分比。

本發明底層組合物系統視需要(但較佳)可包括交聯劑成分。交聯劑可為其他組合物成分的主要部分(例如共價性鍵結於酚族樹脂之交聯劑)，或可為不同的組合物成分。適

用於底層組合物的交聯劑包含彼等下文論及之供負作用型光阻組合物使用之交聯劑。較佳，供底層組合物使用的交聯劑係以胺為基架的材料，特別是以胺為基架的單體、寡聚物或樹脂，例如蜜胺樹脂、苯并胍胺或甘脲樹脂。商業行為可得之賽彌兒(Cymel)樹脂(蜜胺、苯并胍胺及甘脲樹脂)特別適宜。除了商業行為可得者以外，此等以胺為基架的樹脂可藉由例如：使丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺共聚物與甲醛在含醇之溶液中反應，或是藉由使 N-烷氧甲基丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺與其他適宜的單體共聚合而得。

本發明底層組合物的交聯劑成分大體上宜以底層組合物的總固體(除了溶劑載體以外的所有成分)之約 5 至 50 重量百分比的量存在，更典型係以總固體之約 7 至 25 重量百分比的量存在。

本發明底層組合物亦視需要(但較佳)包括酸或酸生成劑，該酸或酸生成劑係用以催化供催化或促進底層組合物塗層固化的酸或酸生成劑化合物。較宜使用熱酸生成劑化合物，例如 2,4,4,6-四溴環己二烯酮、甲苯磺酸苯偶因酯、甲苯磺酸 2-硝基苯甲酯及其他有機磺酸之烷基酯。一般以在熱激活作用時生成磺酸的化合物為較佳。一般而言，熱酸生成劑在底層組合物中的含量係該組合物總乾物成分之約 0.1 至 5 重量百分比，更佳係總乾物成分之約 2 重量百分比。

誠如前述，除了酸生成劑化合物以外，酸亦可簡易地調配成底層組合物。適宜之酸包含例如：強酸如磺酸，例

如 甲 苯 磺 酸、三 氟 甲 烷 磺 酸、及 其 混 合 物。

底層組合物亦可包含其他視需要之添加劑，包含表面平整劑，例如：可由聯合碳化物公司(Union Carbide)以商標名 Sliwet 7604 購得之平整劑，或是由 3M 公司購得之界面活性劑 FC 171 或 FC 431。

除了其他酸來源如酸或熱酸生成劑化合物以外，本發明底層組合物基本上亦可含有一種或多種光酸生成劑化合物。使用此等光酸生成劑化合物(PAG)時，並非使用光酸生成劑作為促進交聯反應之酸源，因此，較佳該光酸生成劑在塗層組合物交聯期間實質上不活化(於交聯塗層組合物的情形下)。特定言之，就熱交聯型底層組合物而言，塗層組合物 PAG 應實質上在交聯反應的條件下安定，致使 PAG 可被活化，並於後續之外覆塗層的光阻曝光期間生成酸。詳言之，PAG 在約 140°C 或 150°C 至 190°C 的溫度下曝光 5 至 30 或更多分鐘時，實質上不會分解或降解。

大體而言，在底層組合物中供此用途之較佳的光酸生成劑包含例如鎔鹽，例如：全氟辛烷磺酸二(4-第三丁基苯基)碘鎔、經鹵化之非離子性光酸生成劑，如 1,1-雙[對氯苯基]-2,2,2-三氯乙烷，以及其他已揭示用於光阻組合物之光酸生成劑。

製造液態底層塗層組合物時，係將底層組合物溶於適宜的溶劑例如：乳酸乙酯或一種或多種乙二醇醚，如 2-甲氧基乙基醚(二甘醇二甲醚)、乙二醇單甲基醚、及丙二醇單甲基醚；同時具有醚及羥基部分的溶劑如：甲氧基丁醇、

乙氧基丁醇、甲氧基丙醇、及乙氧基丙醇；酯類如甲基溶纖素乙酸酯、乙基溶纖素乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單甲基醚乙酸酯、及其他溶劑如二元酯、碳酸丙烯酯及 γ -丁內酯。溶劑中之乾物成分濃度將依若干因子(例如施用之方法)而異。大體而言，底層組合物的固體含量係在該底層塗層組合物總重量的約 0.5 至 20 重量百分比的範圍內作變化，較佳，固體含量係在該底層塗層組合物的約 2 至 10 重量百分比的範圍內作變化。

較佳，本發明光阻包括一種其中包括苯基之矽樹脂，且較佳該矽樹脂包含至少下述三種重複單元：1)含有光酸不安定基之單元；2)不含光酸不安定基及水性顯影基之單元；及 3)賦予含有該聚合物之光阻的水性、鹼性顯影能力的單元。此等聚合物特別適用於化學放大正作用型光阻(微影處理期間，於光酸存在下具有有酸不安定基的光阻會進行分裂或去嵌段反應)。此等光阻係揭示於 Shipley 公司依慣例指定之國際申請案 PCT/US02/14732 號。

可賦予含有該聚合物之光阻的水性顯影能力的重複單元包含羥基、羧基及其他極性基，該極性基較佳為酸性基如磺酸等。例如，此類較佳重複單元為酚族單元，或其他含羥基之單元。

於此共聚物中，不含光酸不安定基及水性、鹼性顯影基之單元將不含上文論及之部分，亦即，光酸不安定酯或縮醛部分、或是羥基、羧酸或磺酸部分。較佳之此類重複單元包含未經此等光酸不安定基部分或水性、鹼性顯影部

分取代之苯基或烷基，例如未經或經一個或多個鹵素、未經取代之烷基、非光酸不安定性烷氧基、甲磺醯基或其他磺酸酯如式 C_{1-8} 烷基 SO_3^- 等之酯類取代之烷基或苯基。

此共聚物中，不含光酸不安定基及水性、鹼性顯影基之單元將不含上文論及之部分，即，光酸不安定酯或縮醛部分、或是羥基、羧酸或磺酸部分。較佳之此類重複單元包含未經此等光酸不安定基部分或水性、鹼性顯影部分取代之苯基或烷基；例如較佳之此類重複單元為未經或經一個或多個鹵素、未經取代之烷基、非光酸不安定性烷氧基、磺醯酸酯等取代之烷基或苯基。此等取代基在典型的微影條件(例如：在至高達 140°C 預曝光熱處理 1 至 2 分鐘；曝光；至高達約 160°C 之後曝光熱處理 1 至 2 分鐘；及/或以水性、鹼性顯影液顯影)下應實質上安定。可用於此類重複單元之非光酸不安定性，且實質上不會促進水性顯影能力之較佳取代基，係在美國專利第 5,736,536 及 5,541,263 號揭示之惰性嵌段基，該二專利皆屬於 Shipley 公司之 Thackeray 等人。如彼等專利案之揭示，適宜的取代基為實質上對微影處理呈惰性，且實質上不會增加含有該聚合物之光阻的水性、鹼性顯影能力之取代基，包含烷氧基例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基等；由 $RCOO^-$ 表示之烷基酯類，其中 R 較佳為具有 1 至 6 個碳原子的烷基如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等；磺醯酸酯類，包含烷基酯(例如 C_{1-6} 烷基酯)及碳環芳基酯類如甲烷磺醯酯、乙烷磺醯酯、丙烷磺醯酯、苯磺醯酯及甲苯

磺醯酯等。此等基皆可如上述般接枝於羥基，而形成磺醯基酯，例如藉由烷基鹵化物(例如烷基氯)之反應，形成烷氧基，或藉由鹵化醯基(例如氯化醯基)之反應，形成烷基酯。

此等較佳 Si-聚合物中，苯基是其中包括連結性 Si 基(或更佳連結性 SiO 基)之聚合物骨架的較佳懸突基。

包括光酸不安定基之適宜 Si-聚合物單元誠如上文論及者，且包含接枝於酚族-OH 基之光酸不安定酯基或縮醛基。例如，鹵代乙酸酯試劑如氯乙酸第三丁酯[ClCH₂CO₂C(CH₃)₃]可與羥基部分(如酚族羥基)反應。碳酸酯試劑亦可與羥基部分反應，提供懸突之光酸不安定酯，例如：二碳酸二第三丁基酯(O[CO₂C(CH₃)₂]₂)可與酚族基或其他聚合物羥基反應，而提供懸突之酸不安定性酯基。此等鹵代乙酸酯或二碳酸酯試劑之反應可在酸性或鹼性條下，例如在第三丁氧化鉀或 N,N-二甲基胺基吡啶存在下適宜地進行。一般以鹼性反應條件較佳。

乙烯基醚化合物亦可適宜地接枝於酚族羥基部分，而提供光酸不安定縮醛基，例如：具有至少一個-(CH=CH)-O-基之化合物，如乙基乙烯基醚、第三戊基乙烯基醚、第三丁基乙烯基醚、乙烯基異丁基乙烯基醚、乙烯基丙基醚、乙烯基 2-乙基己基醚、乙烯基十八烷基醚等，以及具有兩個乙烯基之化合物如羥基丁基乙烯基醚、丁二醇-1,4-二乙烯基醚、環己基乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚等，及具有三個乙烯基之化合物如三乙二醇二乙烯基醚、二乙二醇單

乙烯基醚等，以及具有 4 個或更多乙烯基之化合物如 1,4-環己醇二甲醇二乙烯基醚、伸丙基碳酸酯之丙烯基醚、1,1,1-參(乙烯基氧甲基)乙烷、環己烷二甲醇單乙烯基醚等。

為提供縮醛光酸不安定基，較宜可使此等乙烯基醚化合物於酸性條件下接枝於羥基(例如：酚族基或醇基如 C_{1-12} 羥烷基)，較佳係先使該含羥基之化合物及該乙烯基醚試劑溶解於適宜的溶劑如：丙酮、四氫呋喃、二甘醇二甲醚及二噁烷中之一種或更多種，再進行接枝。用於提供酸性條件的適宜酸催化劑包含鹽酸、硫酸、丙二酸及/或磺酸。較佳，自由羥基與乙烯基醚化合物的莫耳比不超過 1 比 1；更佳，羥基係以比乙烯基醚化合物更多之莫耳數(例如 2：1)存在。特定言之，較佳之合成包含將乙醯基醚接枝於具有羥基(特別是酚族基)之預形成的 Si 聚合物，其中，只有一部分酚族基經光酸不安定基嵌段，而一部分酚族羥基仍未經嵌段，作為水性、鹼性可顯影基。

此等較佳之含有苯基及三種不同重複單元的 Si 聚合物可輕易地製備。例如，Si-苯基試劑較佳可經羥苯甲基矽烷基試劑聚合。所形成之聚(羥苯甲基矽倍半氧烷)可經官能化而提供三種不同重複單元，例如：懸突之酚羥基可經反應而同時具有光酸不安定基(如藉由與上述之二碳酸酯或鹵代乙酸酯反應)及非光酸不安定基(如藉由與磺醯酸或醯基氯等反應)。較佳，彼等不同基團係與預形成之羥基矽倍半氧烷聚合物連續反應，然而可在單一反應系列中對預

形成之聚合物同時進行加成作用。較佳，係使羥基部分之一部分保持未反應(亦即未經取代)，而提供增強水性、鹼性顯影之 OH 基。參照下文實施例之特佳反應式、條件及聚合物。

於此較佳共聚物中，該三種重複單元可適宜地以各種相對量存在。例如，具有光酸不安定基之重複單元可以該聚合物總重複單元計，約 1、2 或 3 至約 60 或 70 莫耳百分比的量，更佳係以該聚合物總單元計，約 5、10 或 20 至約 30、40 或 50 莫耳百分比的量適宜地存於該聚合物中。該等不含光酸不安定基且實質上不增強水性、鹼性顯影能力之重複單元(例如經甲磺醯基取代之苯基)，可以該聚合物總重複單元計之約 1、2 或 3 至約 60 或 70 莫耳百分比的量，更佳係以該聚合物總單元計，約 5、10 或 20 至約 30、40 或 50 莫耳百分比的量適宜地存於聚合物中。該等增加水性、鹼性顯影能力之重複單元(例如酚基單元)，可以該聚合物總重複單元計之約 5 至約 60 或 70 莫耳百分比的量，更佳係以該聚合物總單元計，約 10、20 或 25 至約 30、40 或 50 莫耳百分比的量適宜地存於聚合物中。

與本發明底層一起使用之光阻亦可為負作用型。典型之負作用型組合物會於經曝光於激活輻射之塗層區域中交聯。使用於本發明系統之較佳負作用型光阻組合物可包括一種或多種交聯劑。

有多種與含矽聚合物或寡聚物反應之芳族或脂族交聯劑可適宜地使用作為負作用型光阻之各別交聯成分。交聯

成分亦可為光阻之矽聚合物的主要(共價連結)部分。此等有機交聯劑會固化，與含矽聚合物或寡聚物形成聚合網路，而降低於所選擇之溶劑中之溶解度。此等有機交聯劑可為單體或聚合物。

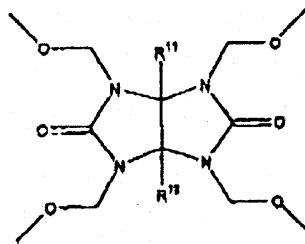
適用於本發明光阻系統中的有機交聯劑包含，但不限於：含胺化合物、含環氧基之材料、含至少兩個乙烯基醚基之化合物、經烯丙基取代之芳族化合物、及上述之組合。較佳之交聯劑包含含胺化合物及含環氧基之材料。

使用作為本發明光阻系統之交聯劑的含胺化合物包含，但不限於：蜜胺單體、蜜胺聚合物、烷醇基甲基蜜胺、苯并胍胺樹脂、苯并胍胺甲醛樹脂、脲甲醛樹脂、甘醇脲甲醛樹脂、及彼等之組合。此等樹脂較佳可藉由使丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺共聚物在含醇溶液中與甲醛反應，或是藉由使 N-烷氧基甲基丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺與其他適宜單體進行共聚合作用而製備。特別適宜之以胺為基架的交聯劑包含由 Cytec of West Paterson 公司(紐澤西州)製造之蜜胺，如：CYMEL™300、301、303、350、370、380、1116 及 1130；苯并胍胺樹脂如 CYMEL™1123 及 1125；甘醇脲樹脂 CYMEL™1170、1171 及 1172；以及以脲為基架的樹脂 BEETLE™60、65 及 80，彼等樹脂亦購自 Cytec, West Paterson 公司(紐澤西州)。有許多類似之以胺為基架的化合物可藉商業行為自各供應商取得。

蜜胺為較佳之以胺為基架的交聯劑。特佳為烷醇基甲基蜜胺樹脂。此等樹脂基本上為醚類如三烷醇基甲基蜜胺

及六烷醇基甲基蜜胺。該烷基可具有 1 至 8 個或更多碳原子，但較佳為甲基。依反應條件及甲醛濃度而定，該等甲基醚可彼此反應形成更複雜的單元。

特別適宜的以胺為基架的交聯劑包含下式交聯劑：



其中， R^{11} 及 R^{12} 獨立地選自 H、 (C_1-C_6) 烷基及苯基。較佳， R^{11} 及 R^{12} 中之烷基為甲基及丙基。

使用作為本發明光阻系統之交聯劑的含環氧基材料包含：多種具有一個或多個可藉由開環聚合之環氧乙烷環的有機化合物。此等材料，概略地稱為環氧化物，包含，但不限於：單體型環氧化物及聚合型環氧化物，彼等環氧化物可為脂族、環脂族、芳族或雜環族。較佳之環氧基交聯材料，大體上，每分子平均具有至少 2 個可聚合之環氧基。聚合型環氧化物包含具有終端環氧基之線性聚合物（例如聚氧伸烷基二醇之二縮水甘油基醚）、具有骨架型環氧乙烷單元之聚合物（例如聚丁二烯聚環氧化物）、及具有懸突環氧基的聚合物（例如甲基丙烯酸縮水甘油酯聚合物之共聚物）。環氧化物可為純化合物，但通常為每分子含有 1 個、2 個或更多環氧基之混合物。

有效之含環氧基材料可在低分子量單體材料及寡聚物，直至相當高分子量的聚合物之範圍內作變化，且在其

骨架及取代基的屬性上可具有極大差異。例如：其骨架可為任一型式，而其取代基可為不含任一種在室溫下能與環氧乙烷環反應之取代基的任一種基。適宜之取代基包含，但不限於：鹵素、酯基、醚、磺酸根基、矽氧烷基、硝基、磷酸根基等。

特別有效作為本發明光阻系統之含環氧基材料包含縮水甘油醚。縮水甘油醚之實例為：藉由多元酚與過量氯醇例如表氯醇反應，而製得之多元酚的縮水甘油醚[例如 2,2-雙-(2,3-環氧基丙氧基酚)丙烷之二縮水甘油醚]。此等縮水甘油醚包含雙酚 A 環氧化物，例如經雙酚 A 乙氧化之二環氧化物。此類環氧化物之進一步實例說明於美國專利第 3,018,262 號案，此專利案教示之此等環氧化物的製備內容以引述方式納入本文中。

可用於本發明光阻系統之適宜環氧化物包含，但不限於：表氯醇、環氧丙醇、甲基丙烯酸縮水甘油酯、對第三芳丁基酚之縮水甘油醚(例如彼等由 Celanese 公司出售之商品 EPI-REZ 5014)；雙酚 A 之二縮水甘油醚[例如彼等由 Shell 化學公司出售之指定商標 EPON828、EPON1004 及 EPON1010；以及道氏(Dow)化學公司之 DER-331、DER-332 及 DER-334]、乙烯基環己烯二氧化物(例如：聯合碳化物公司出售之 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：聯合碳化物公司出售之 ERL-4201)、己二酸雙(3,4-環氧基-6-甲基-環己基甲基酯)(例如：聯合碳化物公司出售之 ERL-4289)、雙(2,3-環

氧基環戊基)醚(例如：聯合碳化物公司出售之 ERL-0400)、經聚丙二醇改良之脂族環氧基(例如：聯合碳化物公司出售之 ERL-4050 及 ERL-4269)、二戊烯二氧化物(例如：聯合碳化物公司出售之 ERL-4269)、阻燃性環氧樹脂(例如：道氏化學公司出售之溴化雙酚型環氧樹脂 DER-580)、酚甲醛酚醛清漆之 1,4-丁二醇二縮水甘油醚(例如：道氏化學公司之 DEN-431 及 DEN-438)、及間苯二酚二縮水甘油醚(例如：Koppers 公司之 KOPOXITE)。

含有至少兩個乙烯基醚基之化合物包含，但不限於：脂族、環脂族、芳族或芳脂族二醇之二乙烯基醚。此等材料之實例包含：具有 1 至 12 個碳原子之脂族二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、二甲基環己烷等的二乙烯基醚。特別有效之具有至少兩個乙烯基醚基的化合物包含乙二醇、三亞甲基-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。

可使用作為本發明交聯劑之適宜經烯丙基取代的芳族化合物，為彼等含有一個或多個烯丙基取代基的芳族化合物，亦即，該等芳族化合物經烯基之烯丙基碳在一個或多個環位置取代。適宜之烯丙基芳族包含烯丙基苯基化合物，例如烯丙基酚。烯丙基酚交聯劑可為含有一個或多個酚單元之單體或聚合物，其中，該等酚單元經烯基之烯丙基碳在一個或多個環位置取代。典型之烯取代基為丙烯基，亦即，該酚具有一個或多個丙烯基取代基。較佳之烯丙基酚包含酚與羥苯醛及烯丙基鹵如烯丙基氯之聚縮合

物。若干烯丙基酚可由商業行為獲得，例如 Kennedy and Klim 股份有限公司 (Little Silver, NJ) 以商品名 THERMAX SH-150AR 販售之烯丙基酚。包含烯丙基酚之烯丙基苯基化合物亦揭示於美國專利第 4,987,264 號，此專利案教示之此等化合物的製備內容以引述方式納入本文中。

特別適宜的有機交聯劑包含彼等含有一個或多個甲氧甲基之交聯劑，例如經甲氧甲基取代之蜜胺及經甲氧甲基取代之甘脲，例如上述式 IV 述及者。六甲氧甲基蜜胺為較佳之經甲氧甲基取代的蜜胺。又更佳是該等有機交聯劑之一個或多個氫，更佳係該甲氧甲基取代基之一個或多個甲基之氫經鹵素(較佳氟)取代。如是，較佳交聯劑包含彼等含有一個或多個甲氧基氟甲基及/或甲氧基二氟甲基取代基之交聯劑。經氟化之交聯劑的較佳實例包含經甲氧基氟甲基及甲氧基二氟甲基取代之蜜胺及甘脲，例如六甲氧基氟甲基蜜胺及六甲氧基二氟甲基蜜胺。亦適宜者為經氟化之環氧基交聯劑。在若干應用上，較佳該交聯劑經氟化。

本發明組合物可適宜地包括僅為單一類型的有機交聯劑，例如僅為含胺之交聯劑，或是可含有兩種或多種不同交聯劑。當光阻中使用有機交聯劑之組合時，較佳該組合包含含胺化合物以及含環氧基之化合物。本發明組合物中之有機交聯劑濃度可在相當大的範圍內作變異。熟諳技藝之人士應顯見，適宜之有機交聯劑濃度將依若干因子，例如交聯劑反應性及組合物之特定用途而異。大體而言，交聯劑含量係落在以組合物總重計之 0.1 至 80 重量%的範圍

內，較佳在 0.5 至 50 % 的範圍內，更佳係在 1 至 25 % 的範圍內。

有多種光激活成分可使用於本發明光阻系統中，包含但不限於：光酸生成劑及光鹼生成劑。以光酸生成劑為較佳。熟諳技藝之人士應顯見：多於一種光激活成分可有效地使用於本發明光可成像之組合物中。

可使用於本發明之光鹼生成劑為在曝光於輻射，例如次 300 nm 輻射，特別是 248 nm 輻射時釋出鹼的任一種化合物。適宜之光鹼生成劑包含，但不限於：胺基甲酸苯甲酯、胺基甲酸苯偶因酯、鄰-胺基苯甲醯基羥基胺、鄰-胺基苯甲醯基肱、芳族磺醯胺、 α -內醯胺、N-(2-烯丙基乙烯基)醯胺、芳基疊氮化合物、N-芳基甲醯胺、及 4-(鄰-硝苯基)二氫吡啶。

可使用於本發明之光酸生成劑為在曝光於輻射，例如次 300 nm 輻射，特別是 248 nm 輻射時釋出酸的任一種化合物。適宜之光酸生成劑包含，但不限於：鹵化三吡、鎢鹽、磺酸化之酯及鹵化磺醯氧基碳二醯亞胺。

特別有用之鹵化三吡包含鹵甲基 s-三吡。適宜之鹵化三吡包含例如：2-(1-(3,4-苯并二噁環戊烯基))-4,6-雙(三氯甲基)-1,2,5-三吡、2-(1-(2,3-苯并二噁環戊烯基))-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、2-(1-(3,4-苯并二噁環戊烯基))-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡、2-(1-(2,3-苯并二噁環戊烯基))-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡、2-(2-糠基(furfyl)亞乙基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、2-(2-(5-甲基呋喃基)亞

乙基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、2-(2-(4-甲基呋喃基)
 亞乙基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、2-(2-(3-甲基呋喃基)
 亞乙基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、2-(2-(4,5-二甲基呋
 喃基)亞乙基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、2-(2-(5-甲氧
 基呋喃基)亞乙基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、2-(2-(4-
 甲氧基呋喃基)亞乙基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、2-
 (2-(3-甲氧基呋喃基)亞乙基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三
 吡、2-(2-(4,5-二甲氧基呋喃基)亞乙基)-4,6-雙(三氯甲
 基)-1,3,5-三吡、2-(2-糠基亞乙基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-
 三吡、2-(2-(5-甲基呋喃基)亞乙基)-4,6-雙(三溴甲基)-
 1,3,5-三吡、2-(2-(4-甲基呋喃基)亞乙基)-4,6-雙(三溴甲
 基)-1,3,5-三吡、2-(2-(3-甲基呋喃基)亞乙基)-4,6-雙(三溴
 甲基)-1,3,5-三吡、2-(2-(4,5-二甲基呋喃基)亞乙基)-4,6-雙
 (三溴甲基)-1,3,5-三吡、2-(2-(5-甲氧基呋喃基)亞乙基)-
 4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡、2-(2-(4-甲氧基呋喃基)亞乙
 基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡、2-(2-(3-甲氧基呋喃基)
 亞乙基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡、2-(2-(4,5-二甲氧基
 呋喃基)亞乙基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡、2,4,6-參(三
 氯甲基)-1,3,5-三吡、2,4,6-參(三溴甲基)-1,3,5-三吡、2-苯
 基-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、2-苯基-4,6-雙(三溴甲基)
 -1,3,5-三吡、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三
 吡、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡、2-(1-
 萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、2-(1-萘基)-4,6-雙(三
 溴甲基)-1,3,5-三吡、2-(4-甲氧基-1-萘基)-4,6-雙(三氯甲

基)-1,3,5-三吡、2-(4-甲氧基-1-萘基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡、2-(4-氯苯基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡、2-苯乙烯基-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、2-苯乙烯基-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡、2-(4-甲氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、2-(4-甲氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡、2-(3,4,5-三甲氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、2-(3,4,5-三甲氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡、2-(3-氯-1-苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、2-(3-氯苯基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡等。使用於本發明之其他三吡型光酸生成劑揭示於美國專利第 5,366,846 號，該專利案以引述方式納入本文中。

該 5-三吡化合物是若干甲基-鹵甲基-s-三吡及若干醛類或醛的衍生物之縮合產物。此等 s-三吡化合物可依美國專利第 3,954,475 號及 Wakabayashi 等人於 日本化學協會公報 (Bulletin of the Chemical Society of Japan)，42，2924-30 (1969) 揭示之步驟予以製備。

具有微弱親核性陰離子之鎔鹽特別適於使用作為本發明之光酸生成劑。此等陰離子之實例為二價至七價金屬或非金屬例如銻、錫、鐵、鈹、鋁、鎳、鈦、鈳、釷、鉻、鉛、銅、硼、磷及砷之鹵素複合陰離子。適宜之鎔鹽實例包含，但不限於：二芳基-二偶氮鎔鹽及週期表的 VA 與 B、IIA 與 B 及 I 族之鎔鹽，例如：鹵鹽、四級銨、鎘及砷鎔鹽、芳族鎔鹽及氧代鎔(sulfoxonium)鹽或硒鹽。適宜之鎔鹽實例揭示於美國專利第 4,442,197、4,603,101 及

4,624,912 號案，彼等專利以引述方式納入本文中。其中，鑒鹽例如六氟磷酸三苯基鑒鹽為較佳。

使用作為本發明光酸生成劑之磺酸化酯包含磺醯氧基酮。適宜之磺酸化酯包含，但不限於：甲苯磺酸苯偶因酯、 α -(對-甲苯磺醯氧基)-乙酸第三丁基苯基酯、及 α -(對-甲苯磺醯氧基)-乙酸第三丁酯。此等磺酸化酯揭示於光聚合物科技期刊 (Journal of Photopolymer Science and Technology)，卷 4，第 3 期，337-340 (1991)，該文獻以引述方式納入本文中。

使用作為本發明光酸生成劑之適宜鹵化磺醯氧基碳二醯亞胺包含，但不限於：1-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-吡咯-2,5-二酮；N-((全氟辛烷磺醯基)氧基)-5-降萜烯-2,3-碳二醯亞胺；N-((三氟甲基磺醯基)氧基)-5-降萜烯-2,3-碳二醯亞胺；1-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-2,5-吡咯烷二酮；3a,4,7,7a-四氫-2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-4,7-甲橋-1H-異吲哚-1,3(2H)-二酮；2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-苯并(f)異吲哚-1,3(2H)-二酮；3,4-二甲基-1-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-吡咯-2,5-二酮；2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-異吲哚-1,3(2H)-二酮；2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-苯并(de)異喹啉-1,3(2H)-二酮；4,5,6,7-四氫-2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-異吲哚-1,3(2H)-二酮；3a,4,7,7a-四氫-2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-4,7-環氧-1H-異吲哚-1,3(2H)-二酮；2,6-雙-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-苯并(1,2-c:4,5-c')二吡咯-1,3,5,7(2H,6H)-四酮；六氫-2,6-雙-

(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-4,9-甲橋-1H-吡咯(4,4-g)-異噻啉-1,3,5,7(2H,3aH,6H)-四酮；1,8,8-三甲基-3-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-3-氮雜雙環(3.2.1)辛烷-2,4-二酮；4,7-二氫-2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-4,7-環氧-1H-異吲哚-1,3(2H)-二酮；3-(1-萘基)-4-苯基-1-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-吡咯-2,5-二酮；3,4-二苯基-1-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-吡咯-2,5-二酮；5,5'-(2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)亞乙基)雙(2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-異吲哚-1,3(2H)-二酮；四氫-4-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-2,6-甲橋-2H-環氧乙烯(f)異吲哚-3,5(1aH,4H)-二酮；5,5'-氧基雙-2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-異吲哚-1,3(2H)-二酮；4-甲基-2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-異吲哚-1,3(2H)-二酮；3,3,4,4-四甲基-1-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-2,5-吡咯烷二酮及上述之混合物。較佳該鹵化磺醯氧基碳二醯亞胺包括下列之一者或更多：1-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-吡咯-2,5-二酮；N-((全氟辛烷磺醯基)氧基)-5-降萘烯-2,3-碳二醯亞胺；N-((三氟甲基磺醯基)氧基)-5-降萘烯-2,3-碳二醯亞胺及1-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-2,5-吡咯烷二酮，更佳為N-((全氟辛烷磺醯基)氧基)-5-降萘烯-2,3-碳二醯亞胺或N-((三氟甲基磺醯基)氧基)-5-降萘烯-2,3-碳二醯亞胺。

於本發明正作用型系統中，光激活成分基本上係以足以使得光阻材料塗層在曝光於激活輻射時產生潛影的量，添加於光可成像之組合物中。當光激活成分為光酸生成劑時，其用量大體上係在以樹脂重量計之0.1至10重量百分

比的範圍內，較佳為 1 至 8 重量百分比。

於本發明負作用型系統中，光激活成分用量為足以催化含矽聚合物或寡聚物交聯的任何量。光激活成分用量大體上係在以組合物重量計之 0.1 至 25 重量%的範圍內。較佳，該光激活成分含量係在 0.1 至 15 重量%的範圍內，更佳係在 0.1 至 12 重量%的範圍內，尤佳是少於或等於 5 重量%。特別適宜的範圍係 0.1 至 5 重量%。

使用於本發明光阻系統中的光阻，可視需要進一步包含一種或多種其他成分，包含但不限於：溶劑、抗成紋劑、增塑劑、界面活性劑、鹼性添加劑、增速劑、填充劑、染料等。於正作用型系統中，一般係使用鹼性添加劑調節組合物的光速。此等視需要之添加劑中，除了填充劑及染料以外，應以相對較低濃度存於光阻組合物中，而填充劑及染料可使用相對較高的濃度，例如：以組合物之乾物成分總重量計之約 5 至 30 重量%的量。

使用於本發明光阻系統中的光阻，可由熟諳此技藝之人士輕易地製備。例如，光阻組合物可藉由將光阻成分(亦即，聚合物黏合劑及光激活成分)溶於適宜溶劑中而製備。此等適宜溶劑包含但不限於：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、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙酸 3-乙氧基乙酯、2-庚酮、 γ -丁內酯及彼等之混合物。

大體而言，光阻組合物的固體含量，以組合物總重量計，係在約 5 至約 35 重量百分比的範圍內作變化。樹脂黏

合劑及光激活成分之含量，應足以提供膜塗層，以及形成良好潛影及浮凸影像。

此等光阻組合物可藉由任何周知方式例如旋轉、浸漬、輥塗覆等方法，塗敷於基板。當組合物以旋轉塗覆法進行塗敷時，塗覆溶液的固體含量可依所用之特定的旋轉設備、溶液黏度、旋轉器速度及旋轉所用時間量予以調整，而提供所欲之膜厚。

如上述，含矽光阻係經使用作為多層(雙層)光阻系統之上層。底層組合物一般係使用上述程序之任一者，特別是旋轉塗覆法，塗敷於或塗覆於基板上。底層再依組合物成分，於不同條件下，適宜地進行熱處理。更詳言之，若底層組合物不含酸或酸生成劑化合物及/或交聯劑成分，底層組合物塗層是在相對激烈的條件下適宜地熱處理，例如在 180°C 或更高溫處理 0.5、1 或 2 分鐘。若底層不含此等固化劑，可適宜地使用更溫和的條件，例如在低於 180°C 下進行熱處理，例如於約 170°C、160°C、150°C 或 140°C 處理 0.5、1 或 2 分鐘。

較佳，底層組合物塗層硬化後，具有 0.4 至 1 微米之厚度。本發明系統之上層光阻層宜為 0.05 微米至 1 微米厚，較佳 0.1 至 0.5 微米，更佳 0.1 至 0.3 微米。

塗覆於底層上後，光阻組合物藉由加熱(烘烤)適宜地予以乾燥，以去除任何溶劑。較佳是乾燥至無黏性。其後，以習用方法，經由光罩成像。曝光應足以有效激活光阻的光激活成分，以於光阻塗層產生圖樣化之影像，更詳言之，

曝光能量大體上落於約 1 至 100 mJ/cm²，依曝光工具及光阻組合物成分而異。

本發明光可成像組合物可藉由各種曝光波長，例如 248、193、157 nm 及 11 至 15 nm，予以激活。不過，本發明光可成像組合物可與其他輻射源一起使用，該等輻射源為例如，但不限於，可見光、電子束、離子束及 x-射線。

曝光後，組合物之膜上層較佳在約 70°C 至 160°C 的範圍內烘烤。其後，將上層膜顯影(例如以水性顯影液處理)，形成蝕刻圖樣，該水性顯影液例如為氫氧化四級銨溶液如：氫氧化四烷基銨，較佳為 0.15 至 0.26 N 氫氧化四甲基銨；各種胺溶液，例如：乙胺、正丙胺、二乙胺、三乙胺、或甲基二乙胺；醇胺，例如二乙醇胺、三乙醇胺；環胺類，如：吡咯、吡啶等。

接著藉由蝕刻，將圖樣轉移至底層，例如以氧反應性離子蝕刻法處理。待處理後，可使用任何技藝上已知之剝除程序，將上層及底層光阻自經處理的基板去除。

本發明光阻系統可有效用於典型使用光阻之所有應用上。例如，該組合物可以塗敷於製造微處理器及其他積體電路組件用之矽晶圓或經二氧化矽塗層之矽晶圓上。鋁-氧化鋁、砷化鎵、陶瓷、石英、銅、玻璃、旋轉塗佈有機介電材料、旋轉塗佈或化學蒸汽沈積無機介電材料等，亦適於使用作為本發明光阻組合物的基板。其他化學蒸汽沈積層，例如覆蓋層(cap layers)、蝕刻光圈(etch stops)等亦可使用作為基板。

再者，本組合物亦可使用於光電應用，例如用於光波導之製造。“光波導”係指可傳遞光輻射，使之通過二維基板表面之任何裝置。適宜的光波導包含，但不限於，分光片(splitters)、耦合器(couplers)、濾光片、偏光片、隔離器、分波多工裝置等。此等波導亦含有有效功能，例如放大及轉接電光、熱光或聲光設備。使用作為放大器時，本發明波導一般含有一種或多種摻雜劑。鉕為摻雜劑之實例。此等摻雜劑為熟諳此技藝之人士周知者。如是，本發明波導適宜作為含有一種或多種摻雜劑之放大器。

本發明波導可如單一波導或波導陣列般製造。不論此等波導是否如陣列般予以製備，其製備法皆是依特定用途而異，且係在熟諳技藝之人士的能力範圍內。

於一具體實例中，光波導可藉由任何方式，先配置一層本組合物於基板上而製備；該配置方式包含，但不限於：篩網塗覆(篩網印刷)、遮光塗覆、輥塗覆、槽塗覆、旋轉塗覆、溢流塗覆、靜電噴霧、噴霧塗覆、浸漬塗覆、或形成乾膜。當本發明組合物經噴霧塗覆時，可視需要使用加熱噴霧槍。組合物黏度可藉由黏度改良劑、觸變劑、填充劑等予以調整，使之符合各應用方法之需求。任何適宜支撐波導的基板可配合本組合物使用。適宜的基板包含，但不限於，在製造電子設備時使用之基板，例如印刷電路板及積體電路。特別適宜的基板包含銅包覆板之層壓表面及銅表面、印刷電路板之內層及外層、用於製造積體電路之晶圓、液晶顯示器(“LCD”)玻璃基板等。

接著使經塗覆的基板固化，例如烘烤，以去除溶劑。此等固化可依溫度而異，端視所選擇之特定溶劑而定。適宜的溫度為足以實質地去除任一所含溶劑之任何溫度。基本上，固化可在自室溫(約 25°C)至 170°C 的任何溫度下進行。此固化基本上發生 5 秒鐘至 30 分鐘。當使該基板在烤箱中或在熱板上加熱時，會對該固化發生作用。

固化後，接著使配置於基板上的本發明光阻系統層經由適當的圖形或光罩，曝光於激活輻射而成像。曝光後，再使該光阻組合物於 40°C 至 170°C 的溫度固化，接著顯影。

顯影後，本波導可進行最終固化步驟，或是軟熔步驟。於此最終固化步驟中，可使該波導在約 130°C 至 225°C 的溫度下，於空氣或惰性氣體環境如氮氣或氬氣中加熱。此最終固化步驟有助於去除殘留溶劑、去除矽倍半氧烷聚合物的羥基(例如藉由增加交聯量)，改變波導剖面(例如降低表面粗糙度而達成)，以及改良該材料的光傳遞性質。

光波導基本上具有核心及包覆層，其中，包覆層具有比核心更低的反射指數。特別有效的波導之核心的反射指數為 1.4 至 1.55。基本上，適宜之包覆層的反射指數為 1.3 至 1.54。

較佳包覆層係先沈積於基板上。若該包覆層係光可固化或熱可固化者，則將其整體固化作為第一步驟。接著將光析型(photodefinable)核心材料沈積於包覆層，成像，並視需要去除未曝光區域。然後將第二包覆層沈積於該成像

之波導。該第二包覆層與該第一包覆層可為相同或不同。不過，該第一及第二包覆層的反射指數應相同。在光可固化之包覆層組合物的情形下，再使該第二包覆層固化或成像，而提供波導結構。

下述實施例係用以進一步說明本發明之各方面，但不應以任何方面限定本發明範疇。本文述及之所有文件係以引述方式納入本文中。

實施例 1：本發明底層組合物

本發明底層組合物係藉由混合指定量之下述材料予以製備：

樹脂

具有甲磺醯基取代基之聚(乙烯基酚)

含有甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸苧酯/羥基丙烯酸乙酯之聚合單元的三元聚合物

交聯劑

3-甲基-6-丙基-四甲氧基甘脲(含量為樹脂成分之 4.5 重量%)

六甲氧甲基蜜胺(商品名：Cymel)(含量為樹脂成分之 5 重量%)

酸生成劑

十二烷基苯磺酸(商品名：Nacure 5225)(含量為樹脂成分之 0.5 重量%)

界面活性劑

矽氧烷界面活性劑(含量為樹脂成分之 0.3 重量%)

溶劑

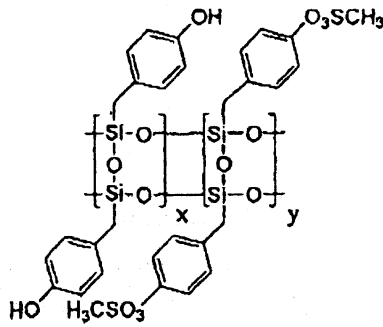
以 90:10 體積比混合之丙二醇單甲基醚:乳酸乙酯(提供 90 重量%之液體調配物)

實施例 2: 光阻製劑

A 部分 含矽聚合物之製備。

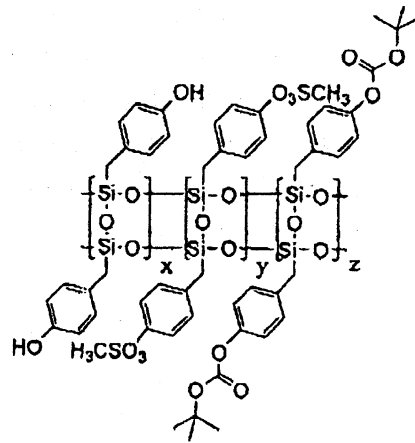
第 1 部分

使聚(4-羥苯甲基矽倍半氧烷)(254.7 克)，於氮氣環境下，在乾燥之 3 升燒瓶(反應器)中，溶解於 1000 毫升無水丙酮。添加甲磺醯氯(23.8 克)，將反應器冷卻至 15°C。費時 20-30 分鐘，逐滴添加蒸餾之三乙胺(21.9 克)及丙酮(22 克)溶液，反應溫度保持於 30°C 以下。連續攪拌 3 小時，屆時費時 2 小時將該溶液滴加至 32 升水，使該聚合物沈澱。接著抽吸過濾收集該聚合物，然後懸浮於 8 升水中，同時於室溫下攪拌 18 小時。抽吸過濾收集固體，以水洗滌，直至洗出物之 pH 呈中性，風乾 48 小時，接著於 70°C 真空乾燥 24 小時，獲得具有 95 莫耳%羥苯甲基矽倍半氧烷/5 莫耳%甲磺醯基化之苯甲基矽倍半氧烷之配方的灰白色聚合物。產量：246 克(85%理論值)。GPC 數據(RI 測定): $M_w=6,362$; $M_n=3,448$; 分子量聚合散度性=1.84, $T_g=90^\circ\text{C}$ 。溶解速率(0.26 N TMAH)=5,591 埃/秒。所分離的聚合物，以 ^1H NMR 測定時，含有 5-7%甲磺酸化度。



第 2 部分

將第 1 部分製得之 5% 甲磺鹽化聚(4-羥苯甲基矽倍半氧烷)(163.1 克)，於氮氣環境下，在乾燥之 2 升燒瓶(反應器)中，溶解於 750 毫升無水丙酮。將二碳酸二-第三丁酯(65.5 克)溶於 300 毫升丙酮，並添加至反應器中，接著將 N,N-二甲胺基吡啶(“DMAP”，0.25 克)溶於 2 毫升丙酮，然後使所得淡橘色溶液在 25°C 攪拌 25 小時。費時 2 小時將聚合物之丙酮溶液滴加至 24 升水中，使該聚合物沈澱。接著抽吸過濾收集該聚合物，以水洗滌，於 20°C 真空乾燥至重量恆定(約 72 小時)，獲得具有 65 莫耳%羥苯甲基矽倍半氧烷/5 莫耳%甲磺鹽基化之苯甲基矽倍半氧烷/30 莫耳%第三丁氧基化(tert-butoxycarbonato)之苯甲基矽倍半氧烷之配方的灰白色聚合物，其通式如下，其中 $x=0.65$ ， $y=0.05$ ，及 $z=0.3$ 。產量：174 克(90%理論值)。GPC 數據(RI 測定)： $M_w=6,216$ ； $M_n=3,636$ ；分子量聚合散度性=1.70。溶解速率(0.26 N TMAH)=0.95 埃/秒。



B 部分， 光阻之製備。

使用實施例 2 之 A 部分的聚合物調配成像層。藉由混合 9.09 % (重量比) 實施例 2 之 A 部分的聚合物、0.85 % (重量比) 作為光酸生成劑之甲橋茛二亞胺三氟甲磺酸鹽 (methanoindene diimido triflate)、0.051 % (重量比) 氫氧化四丁基銨、0.02 % (重量比) 界面活性劑、及 89.983 % (重量比) 之 9 : 1 (重量比) 的兩種酯溶劑摻合物製備樣品。

實施例 3：多層光阻系統

將上述實施例 1 之底層組合物旋轉塗覆於 8 吋矽晶圓上，於 175°C 烘烤 60 秒以去除溶劑，獲得交聯塗層。

藉由旋轉塗覆法，將上述實施例 2 含矽光阻塗敷於如此獲得之經熱處理的底層上。再將此樣品旋轉塗覆於晶圓上，於 90°C 烘烤 90 秒，然後使用 Global 5-Line 標線及環形照明 (0.85 外部，0.55 內部) 成像於 ASML 0.63NA DUV 步進器上。

本發明之前述說明僅係用以闡述本發明，應瞭解，可在下述申請專利範圍內進行變化及改良。

伍、中文發明摘要：

本發明提供多層光阻系統。於一特定方面，本發明係關於用於外覆塗層的光阻(特別是外覆塗層的含矽光阻)之底層組合物。較佳之底層組合物包括賦予耐蝕刻及抗反射性質之一種或多種樹脂或其他成分，例如含有苯基或其他耐蝕刻基以及蒽或其他用於光阻曝光輻射之有效抗反射性發色團的部分之一種或多種樹脂。

陸、英文發明摘要：

Multilayer photoresist systems are provided. In particular aspects, the invention relates to underlayer composition for an overcoated photoresist, particularly an overcoated silicon-containing photoresist. Preferred underlayer compositions comprise one or more resins or other components that impart etch-resistant and antireflective properties, such as one or more resins that contain phenyl or other etch-resistant groups and anthracene or other moieties that are effective anti-reflective chromophores for photoresist exposure radiation.

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：

本案無圖式。

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

公告

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

96.9.16

I258637

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：92132520

※申請日期：92-11-20

※IPC 分類：G05F 7/16

壹、發明名稱：(中文/英文)

包括含矽光阻之多層光阻系統

MULTILAYER PHOTORESIST SYSTEMS THAT INCLUDE A
SILICON-CONTAINING PHOTORESIST

貳、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.

參、發明人：(共3人)

姓名：(中文/英文)

1. 卡麥隆 詹姆斯 F / CAMERON, JAMES F.

2. 葛貝克 黛那 A / GRONBECK, DANA A.

3. 貝克雷 喬治 G / BARCLAY, GEORGE G.

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國·麻州 02139·劍橋·柯林頓街 1 段 28 號

28 Clinton Street-Unit #1, Cambridge, Massachusetts 02139, U.S.A.

2. 美國·麻州 01746·可利思敦·凱倫彎 154 號

154 Karen Circle, Holliston, Massachusetts 01746, U.S.A.

3. 美國·麻州 01522·傑弗森·主題街 1566 號

1566 Main Street, Jefferson, Massachusetts 01522, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

1. 英國 / G.B.R. 2. 3. 美國 / U.S.A.

94-9-16

$(NA)^2$ ，其中， λ 為曝光用之光的波長，而 NA 為透鏡數值口徑。大體而言，適當的微影操作窗口需要 1 至 2 微米之聚焦深度，以順應光阻膜厚度或高度的變化。

除了在曝光期間使用較短波長，亦須使用較薄層之光阻。不過，使用薄層光阻之主要缺點在於：當圖樣尺寸變小時，光阻厚度在整個基板上的擴散步驟至成為蝕刻圖樣期間的變異增加。此變異是指在光阻上形成影像之任何圖樣的尺寸在階梯狀圖(step geometry)橫置時產生變化。因此，於單層光阻系統，若對晶圓尺寸的控制不足，可能會在整個光阻上產生不同的線寬，而降低電子封裝的品質。

為改善尺寸控制，經常使用雙層(或二層或多層)光阻系統。於典型的二層系統，是先基板上塗敷底層光阻，以使晶圓拓樸學平面化。該底層光阻經固化後，再於該底層光阻上塗敷第二層較薄的成像用上層光阻。接著對上層光阻進行軟烤，使用習用之光阻曝光及顯影法使其形成圖樣(或成像)，接著使用該上層光阻圖樣作為蝕刻光罩，經由底層光阻，進行上層圖樣的蝕刻轉移。正作用型光阻通常使用於雙層之應用，而且通常是以酚醛清漆樹脂為主，酚醛清漆樹脂是酚或經取代之酚與甲醛的縮合聚合物。大體參照 Sugiyama 等人，以脂族二唑酮製備之正作用型激元鐳射光阻(*Positive Excimer Laser Resists Prepared with Aliphatic Diazoketones*)，Soc. Plastics Eng., Conference Proceedings，第 51 至 60 頁(1988 年 11 月)；及美國專利第 4,745,169 及 5,338,818 號。

第 92132520 號專利申請案

申請專利範圍修正本

(94 年 9 月 16 日)

1. 一種經塗覆之基板，包括：

a)在基板上之有機底層組合物，該底層組合物包括具有芳族及/或脂環族基之第一成分，以及與第一成分不同之具有一個或多個發色團基之第二成分；

b)覆蓋於該底層組合物上之光阻組合物塗層，該光阻包括光激活成分及含 Si 成分。

2. 如申請專利範圍第 1 項之經塗覆之基板，其中該發色團基包括蒽基。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之經塗覆之基板，其中該包括芳族及/或脂環族基之底層組合物成分包括未經取代或經取代之苯基、未經取代或經取代之萘基、未經取代或經取代之金剛烷基、未經取代或經取代之降萘基、或未經取代或經取代之異冰片基。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之經塗覆之基板，其中該底層組合物包括至少兩種不同樹脂之混合物。

5. 如申請專利範圍第 4 項之經塗覆之基板，其中該底層組合物之樹脂中之一者包括芳族及/或脂環族基，而該底層組合物之第二樹脂包括一個或多個發色團基。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之經塗覆之基板，其中該底層組合物包括 i)第一樹脂，該第一樹脂包括具有苯基之單元，及 ii)第二樹脂，該第二樹脂包括具有蒽基之單

元。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之經塗覆之基板，其中該底層組合物包括酚族樹脂。
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之經塗覆之基板，其中該底層組合物包括酚醛清漆或聚(乙烯基酚)樹脂。
9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之經塗覆之基板，其中該底層組合物包括丙烯酸酯樹脂。
10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之經塗覆之基板，其中該底層組合物包括具有蔥部分之丙烯酸酯樹脂。
11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之經塗覆之基板，其中該底層組合物包括酸或酸生成劑化合物。
12. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之經塗覆之基板，其中該底層組合物包括熱酸生成劑化合物。
13. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之經塗覆之基板，其中該底層組合物非為光可成像者。
14. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之經塗覆之基板，其中該底層組合物包括交聯劑成分。
15. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之經塗覆之基板，其中該底層組合物係經交聯。
16. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之經塗覆之基板，其中該光阻組合物包括具有 Si 基之樹脂。
17. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之經塗覆之基板，其中該光阻組合物樹脂包括酚族基。
18. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之經塗覆之基板，其中該光

阻組合物樹脂包括光酸不安定基。

19.如申請專利範圍第 1 或 2 項之經塗覆之基板，其中該基板為微電子晶圓基板。

20.一種形成光阻浮凸影像之方法，包括：

a)將有機底層組合物塗層塗敷於基板上，該底層組合物包括具有芳族及/或脂環族基之第一成分，以及與第一成分不同之具有一個或多個發色團基之第二成分；

b)將光阻組合物塗層塗敷於該底層組合物上，該光阻組合物包括光激活成分及含 Si 成分；

c)將塗敷光阻塗層暴露至圖案化激活輻射；以及

d)將含潛影之塗敷光阻塗層顯影以提供光阻浮凸影像。

21.如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該光阻層係在波長低於 300 nm 之輻射下曝光。

22.如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該光阻層係在波長 248 nm 之輻射下曝光。

23.如申請專利範圍第 20 項之方法，其中，該底層組合物在塗敷該光阻組合物之前先經熱處理。

24.如申請專利範圍第 20 項之方法，其中，該底層組合物在塗敷該光阻組合物之前先經交聯處理。

25.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該發色團基包括蔥基。

26.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該包括芳族及/或脂環族基之底層組合物成分具有未經取

代或經取代之苯基、未經取代或經取代之蔡基、未經取代或經取代之金剛烷基、未經取代或經取代之降萘基、或未經取代或經取代之異冰片基。

27.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該底層組合物包括至少兩種不同樹脂之混合物。

28.如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該底層組合物之樹脂中之一者包括芳族及/或脂環族基，而該底層組合物之第二樹脂包括一個或多個發色團基。

29.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該底層組合物包括 i)第一樹脂，該第一樹脂包括具有苯基之單元，及 ii)第二樹脂，該第二樹脂包括具有蒽基之單元。

30.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該底層組合物包括酚族樹脂。

31.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該底層組合物包括酚醛清漆或聚(乙烯基酚)樹脂。

32.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該底層組合物包括丙烯酸酯樹脂。

33.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該底層組合物包括具有蒽部分之丙烯酸酯樹脂。

34.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該底層組合物包括酸或酸生成劑化合物。

35.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該底層組合物包括熱酸生成劑化合物。

- 36.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該底層組合物非為光可成像者。
- 37.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該底層組合物包括交聯劑成分。
- 38.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該底層組合物係經交聯。
- 39.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該光阻組合物包括具有 Si 基之樹脂。
- 40.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該光阻組合物樹脂包括酚族基。
- 41.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該光阻組合物樹脂包括光酸不安定基。
- 42.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該光阻組合物係經激活輻射成像，且該成像之光阻組合物經顯影劑予以處理，而提供光阻浮凸影像。
- 43.如申請專利範圍第 42 項之方法，其中對經顯影劑處理光阻後，而裸露之區域進行蝕刻。
- 44.如申請專利範圍第 43 項之方法，其中使經顯影劑處理光阻後而裸露之區域曝露於電漿氣體。
- 45.如申請專利範圍第 44 項之方法，其中該電漿氣體穿透該底層組合物。
- 46.如申請專利範圍第 20 至 24 項中任一項之方法，其中該基板為微電子晶圓。
- 47.一種包括經多層光阻系統塗覆之基板的製造物件，其中

該系統包括：

a)位於基板上之有機底層組合物塗層，該底層組合物包括具有芳族及/或脂環族基之第一成分，以及與第一成分不同之具有一個或多個發色團基之第二成分；

b)施用於該底層組合物上之光阻組合物塗層，該光阻組合物包括光激活成分及含 Si 成分。

48.如申請專利範圍第 47 項之物件，其中該基板為微電子晶圓基板、光電裝置基板或波導。

49.一種與外覆塗層的含矽光阻一起使用之底層組合物，該底層組成物包括：

具有酚族基之第一樹脂，及具有蔥基之第二樹脂。

50.如申請專利範圍第 49 項之底層組合物，其中，該第一樹脂為酚醛清漆樹脂或聚(乙烯基酚)樹脂。

51.如申請專利範圍第 49 或 50 項之底層組合物，其中該第二樹脂包括丙烯酸酯基。

52.如申請專利範圍第 49 或 50 項之底層組合物，復包括交聯劑成分。

53.如申請專利範圍第 49 或 50 項之底層組合物，復包括酸或酸生成劑化合物。

54.如申請專利範圍第 49 或 50 項之底層組合物，其中該組合物包括熱酸生成劑化合物。

55.如申請專利範圍第 49 或 50 項之底層組合物，其中該底層組合物非為光可成像者。