



(21)申請案號：104105010

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 13 日

(51)Int. Cl. : G03F7/11 (2006.01)

G03F7/32 (2006.01)

G03F7/038 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

(30)優先權：2014/02/14 日本

2014-026751

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

三星電子股份有限公司(南韓) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：畠山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP) ; 金賢友 KIM, HYUN-WOO (KR)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

JP 2013-167825A

WO 2008/044741A1

WO 2010/110236A1

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 58 頁

(54)名稱

圖案化製程

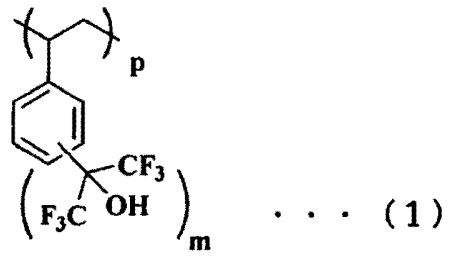
PATTERNING PROCESS

(57)摘要

本發明提供一種圖案化製程，其藉由使用有機溶劑顯影形成負型圖案，使用抗蝕劑頂塗層組成物不僅減少抗蝕劑膜上來自環境的影響及有效率地遮蔽 OOB 光，而且減少抗蝕劑圖案的膜損失及圖案之間的橋接、增強抗蝕劑膜的靈敏度及抑制自抗蝕劑散發的出氣。所述圖案化製程包括步驟：在基底上形成的光阻膜上形成抗蝕劑頂塗層，抗蝕劑頂塗層使用作為頂部基礎材料的聚合物，其帶有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯的重複單元 p，其中 m 為 1 或 2，且 $0 < p \leq 1.0$ ；使用電子束或具有 3 奈米至 15 奈米波長的 EUV 光進行 EUV 曝光；以及藉由使用有機溶劑類顯影劑顯影，以形成負型圖案。

There is provided a patterning process that forms a negative pattern by developing using an organic solvent, using a resist top coat composition that not only reduces the effect from the environment on a resist film and effectively blocks OOB light, but also reduces the film loss of a resist pattern and the bridging between patterns, enhances the sensitivity of the resist film, and suppresses the emission of an outgas from the resist film. The patterning process includes the steps of forming a resist top coat on a photoresist film formed on a substrate, with the resist top coat using as a top base material a polymer having a repeating unit p of styrene having a 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol group, in which m is 1 or 2, and p is $0 < p \leq 1.0$; performing EUV exposure using an electron beam or EUV light having a wavelength of 3 nm to 15 nm; and forming a negative pattern by developing using an organic-solvent-based developer.

特徵化學式：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

圖案化製程

PATTERNING PROCESS

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種圖案化製程，且特別是有關於一種使用用於製造半導體元件及其類似物的抗蝕劑頂塗層（resist top coat）組成物的圖案化製程。

【先前技術】

【0002】 由於大型積體電路（LSI）朝向較高整合密度及較高處理速度進展，圖案規則的縮小亦快速地進展。在此縮減規模的快速進展背景中，正發展出具有較高數值孔徑（numerical aperture；NA）的投影透鏡，改善抗蝕劑組成物的效能及光源偏移至較短的波長。

【0003】 在 0.3 微米製程中開始將抗蝕劑組成物通用於氟化氬（KrF）準分子雷射（248 奈米），且此舉已應用於 0.13 微米規則的大量製造。自 KrF 準分子雷射偏移至較短波長的氟化氬（ArF）準分子雷射（193 奈米），使得可能縮小設計規則至 0.13 微米或小於 0.13 微米，但因為過去已使用的樹脂，例如酚醛樹脂（novolak resin）或聚乙烯苯酚樹脂（polyvinyl phenol resin），其對於接近

193 奈米的光具有強的吸收，故其無法作為抗蝕劑基礎樹脂。為了確保透明性及足夠的乾式蝕刻抗性，已評估了丙烯酸樹脂（acryl resin）及環烯烴類脂環族樹脂（cycloolefin-based alicyclic resin），且因此，實現了使用 ArF 微影來大量製造元件。

【0004】在 45 奈米節點的元件中，曝光光源的波長縮短，因此 157 奈米的 F₂ 微影變為下一代微影的候選者。然而，F₂ 微影具有許多問題，例如：由於在投影透鏡中採用昂貴的 CaF₂ 單晶而增加掃描器的成本；由於軟薄膜極差的耐久性而需要光學系統改變的需求，因而需要硬薄膜；以及降低抗蝕劑的蝕刻抗性。因此，提出了 F₂ 微影的延緩及 ArF 浸漬微影的提早採用，且正在大規模製造使用 ArF 浸漬微影的 45 奈米節點元件。對於 32 奈米節點元件的大量製造，使用了利用側壁間隙壁的雙重圖案化製程，但所述製程冗長且複雜，仍是個問題。

【0005】對於 32 奈米之後的元件，所期待的並非昂貴的雙重圖案化製程，而是 13.5 奈米的極紫外線（extreme ultraviolet；EUV）微影，其解析度藉由將曝光的光偏移至較短於原先微影技術超過一位數的波長而改善，因此，13.5 奈米的 EUV 微影發展正在進步中。在 EUV 微影中，雷射的功率弱，且光量根據反射鏡面光的衰減而減少。因此，到達晶圓表面的光強度低。故為了以低的光強度獲得產量，開發高靈敏度的抗蝕劑為迫切需求。然而，若抗蝕劑的靈敏度增強，則會有解析度及邊緣粗糙度劣化的問題，邊緣粗糙度包括線邊緣粗糙度（line-edge roughness；LER）及線寬粗

糙度 (line-width roughness ; LWR)。因此，已提出靈敏度增加與解析度及邊緣粗糙度劣化之間的折衷關係。

【0006】 EUV 抗蝕劑具有因為其高靈敏度而容易受周圍大氣中污染物影響的問題。胺淬滅劑 (amine quencher) 通常添加至化學增幅型抗蝕劑中以減輕空氣中胺污染的影響，但添加至 EUV 抗蝕劑中的胺淬滅劑的量為添加至 ArF 抗蝕劑中的胺淬滅劑的量的的一小部分。因此，EUV 抗蝕劑傾向於因受到來自抗蝕劑的表面的胺的影響而形成 T 頂端 (T-top) 形狀。在抗蝕劑的上層上形成頂塗層可有效防止周圍大氣中污染物的影響。在未添加胺淬滅劑之基於第三丁氧羰基 (tertiary-butoxycarbonyl ; t-BOC) 保護的聚羥基苯乙烯 (polyhydroxy styrene) 的用於 KrF 準分子雷射的早期類型的化學增幅型抗蝕劑中，頂塗層的使用可有效防止周圍大氣中污染物的影響。甚至在 ArF 浸漬微影的早期階段中，使用頂塗層來防止酸產生劑溶析至水中，藉此防止由於這類溶析所形成的 T 頂端架構。在此，如非專利文獻 1 中所述，亦提出於 EUV 微影方法中，於抗蝕劑的上層上形成頂塗層。藉由形成頂塗層，可改善環境抗性及減少來自抗蝕劑膜的出氣 (outgas)。

【0007】 除了用於圖案化的 13.5 奈米波長的光之外，放電激發電漿型 (discharge-produced plasma ; DPP) 及雷射激發電漿型 (laser-produced plasma ; LPP) 的 EUV 雷射放射具有 140 奈米至 300 奈米波長 (帶外，out-of-band ; OOB) 的弱寬頻光。這類寬頻光 (此後稱之為 OOB 光) 的強度弱，但這類光的能量因其寬的波

長範圍而無法被忽略。提供 Zr 濾光片至 EUV 微步進器 (microstepper) 以切斷 OOB 光，但這會降低光強度。為了改善產量，在不允許光強度降低的 EUV 掃描器中，可能不使用這類濾光片。非專利文獻 1 指出在抗蝕劑的上層上形成頂塗層以遮蔽 OOB 光的優越性。

【0008】多種材料已提出作為 ArF 浸漬微影中使用的抗蝕劑頂塗層。在所提出的材料中，下述的專利文獻 1 揭露一種頂塗層組成物，其包含具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯的重複單元的聚合物，由於其在 193 奈米波長下極高的光吸收而被認為是不實用的。

【0009】專利文獻 2 指出用於浸漬微影的頂塗層的情況下：(1) 用於頂塗層的溶劑溶解抗蝕劑膜的表面，藉此造成頂塗層與抗蝕劑膜之間的混合，且這又造成膜顯影後抗蝕劑圖案的膜損失；(2) 尤其當使用醇溶劑時，會發生大量的膜損失；及 (3) 醚溶劑可有效抑制膜損失。如專利文獻 2 中所述，可溶於醚溶劑中的聚合物的實例為具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇 (HFA) 基團的聚合物。然而，聚合物中的氟原子強烈地吸收 EUV 光，因此，若使用含 HFA 的聚合物作為抗蝕劑的上層的頂塗層，則圖案化後抗蝕劑的靈敏度降低會是一個問題。

【0010】非專利文獻 1 報導：(1) 在正型抗蝕劑膜的情況下，當整個晶圓曝光時，一個發射的周邊區域中的線寬由於來自相鄰發射洩漏的 OOB 光而變得更窄；及 (2) 若在抗蝕劑膜上塗覆吸收

具有 200 奈米至 300 奈米波長的光的頂塗層，則可減少一個發射內圖案尺寸的變化。專利文獻 3 提出以醇溶劑的溶液塗覆的羥基苯乙烯 (hydroxyl-styrene) 或甲酚-酚醛樹脂 (cresol-novolak resin) 的頂塗層，醇溶劑例如為 4-甲基-2-戊醇 (4-methyl-2-pentanol)、2-甲基-2-戊醇 (2-methyl-2-pentanol)、異丙醇 (isopropyl alcohol) 或 3,3,5-三甲基-1-己醇 (3,3,5-trimethyl-1-hexanol)。

【0011】 專利文獻 4 提供一種方法為 (1) 使用用於 ArF 浸漬微影的抗蝕劑，以被酸性不穩定基團取代的聚甲基丙烯酸酯 (polymethacrylate) 為基礎，藉由鹼性顯影以形成正型圖案，及 (2) 藉由使用有機溶劑的顯影形成負型圖案。此文獻亦指出使用頂塗層於利用有機溶劑的顯影減少了浸漬液體中的物質溶析量及改善水滴滑動性質。

【0012】 專利文獻 4 亦揭露一種在 EUV 曝光下藉由利用有機溶劑的顯影形成負型圖案的方法。在 ArF 曝光中，使用負型抗蝕劑於安排點圖案罩幕以形成孔圖案具有可能使用高對比的光的優點。然而，具有波長短於 ArF 光一位數或超過一位數的 EUV 光在安排點圖案罩幕中的對比並不有利。但是，因為光子數量在 EUV 曝光下大於在 ArF 曝光下，EUV 曝光僅有利於增強抗蝕劑的靈敏度。

【0013】 專利文獻

專利文獻 1：日本未審查專利申請公開案第 2005-352384 號

專利文獻 2：日本專利第 4771083 號

專利文獻 3：美國專利申請公開案第 2012/0021355 號

專利文獻 4：日本專利第 4590431 號

專利文獻 5：日本未審查專利申請公開案第 2006-178317 號

專利文獻 6：日本未審查專利申請公開案第 2010-237661 號

【0014】 非專利文獻

非專利文獻 1：國際光學工程學會論文集 (Proc. SPIE) 第 7969 卷，
第 796916-1 頁(2011)

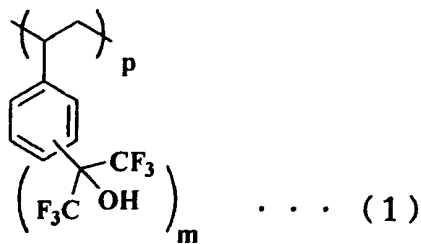
【發明內容】

藉由本發明目標克服的技術問題

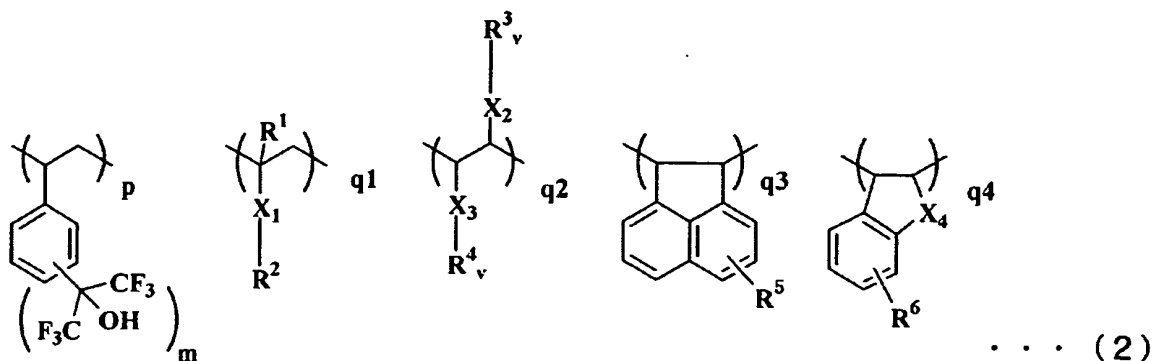
【0015】 鑒於上述圖案化製程所產生的問題，本發明提供一種圖案化製程具有如下目標，形成 (1) 藉由使用有機溶劑顯影的負型圖案；及 (2) 抗蝕劑頂塗層組成物，其不僅可減少周圍大氣中污染物對於抗蝕劑膜的影響並有效地遮蔽 OOB 光，亦可減少抗蝕劑圖案的膜損失及圖案之間的橋接、增強抗蝕劑膜的靈敏度及抑制自抗蝕劑膜散發的出氣。

所述問題的解決方案

【0016】 本發明的圖案化製程包括 (a) 在基底上形成的光阻膜上形成抗蝕劑頂塗層，抗蝕劑頂塗層使用由以下通式 (1) 所表示之具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯重複單元 p 的聚合物(作為頂部基礎材料)，其中 m 為 1 或 2，且 $0 < p \leq 1.0$ ；(b) 使用電子束或具有 3 奈米至 15 奈米波長的 EUV 曝光進行 EUV 曝光；以及 (c) 藉由使用有機溶劑類顯影劑顯影形成負型圖案。



【0017】較佳的是，抗蝕劑頂塗層含有藉由共聚合由以下通式(2)所表示的具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯重複單元 p 與選自重複單元 q1 至 q4 的一個或多個重複單元所製造的聚合物化合物，其中 R¹ 為氫或甲基；X₁ 為單鍵、-C(=O)-O-、-O-或-N=；X₂ 和 X₃ 為伸苯基或伸萘基；X₄ 為亞甲基、氧或硫；R² 為 C₆-C₂₀-烯丙基或 C₂-C₆-烯基；R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 各自獨立為氫、羥基、直鏈、分支鏈或環狀 C₁-C₁₀-烷基、C₂-C₆-烯基、C₆-C₁₀-烯丙基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、氨基或鹵素；所述烯丙基可由羥基、直鏈、分支鏈或環狀 C₁-C₁₀-烷基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、氨基或鹵素取代；v 為 1 或 2；且 0 < p ≤ 1.0、0 ≤ q₁ < 1.0、0 ≤ q₂ < 1.0、0 ≤ q₃ < 1.0、0 ≤ q₄ < 1.0 以及 0 ≤ q₁ + q₂ + q₃ + q₄ < 1.0。



【0018】較佳的是，抗蝕劑頂塗層的組成物可溶於有機溶劑類顯影劑，且所述有機溶劑類顯影劑為選自由 2-辛酮 (2-octanone)、2-壬酮(2-nonanone)、2-庚酮(2-heptanone)、3-庚酮(3-heptanone)、4-庚酮(4-heptanone)、2-己酮(2-hexanone)、3-己酮(3-hexanone)、二異丁酮 (diisobutyl-ketone)、甲基環己酮 (methylcyclohexanone)、苯乙酮 (acetophenone)、甲基苯乙酮 (methylacetophenone)、乙酸丙酯 (propyl-acetate)、乙酸丁酯 (butyl-acetate)、乙酸異丁酯 (isobutyl-acetate)、乙酸戊酯 (amyl-acetate)、乙酸丁烯酯 (butenyl-acetate)、乙酸異戊酯 (isoamyl-acetate)、乙酸苯酯 (phenyl-acetate)、甲酸丙酯 (propyl-formate)、甲酸丁酯 (butyl-formate)、甲酸異丁酯 (isobutyl-formate)、甲酸戊酯 (amyl-formate)、甲酸異戊酯 (isoamyl-formate)、戊酸甲酯 (methyl-valerate)、戊烯酸甲酯 (methyl-pentenate)、巴豆酸甲酯 (methyl-crotonate)、巴豆酸乙酯 (ethyl-crotonate)、丙酸甲酯 (methyl-propionate)、丙酸乙酯 (ethyl-propionate)、丙酸-3-乙氧乙酯 (3-ethoxyethyl-propionate)、乳酸甲酯 (methyl-lactate)、乳酸乙酯 (ethyl-lactate)、乳酸丙酯 (propyl-lactate)、乳酸丁酯 (butyl-lactate)、乳酸異丁酯 (isobutyl-lactate)、乳酸戊酯 (amyl-lactate)、乳酸異戊酯 (isoamyl-lactate)、異丁酸-2-羥基甲酯 (2-hydroxymethyl-isobutyrate)、2-羥基異丁酸乙酯 (ethyl-2-hydroxy-isobutyrate)、苯甲酸甲酯 (methyl-benzoate)、

苯甲酸乙酯 (ethyl-benzoate)、乙酸苯酯 (phenyl-acetate)、乙酸苄酯 (benzyl-acetate)、乙酸苯甲酯 (phenylmethyl-acetate)、甲酸苄酯 (benzyl-formate)、甲酸苯乙酯 (phenylethyl-formate)、3-苯丙酸甲酯 (methyl-3-phenylpropionate)、丙酸苄酯 (benzyl-propionate)、苯乙酸乙酯 (ethyl-phenyl-acetate)、乙酸-2-苯乙酯 (2-phenylethyl-acetate) 組成的族群中的一種或多種溶劑。

【0019】較佳的是，(1) 用於圖案化製程中的抗蝕劑頂塗層組成物包含 (a) 選自由二異丙醚 (diisopropyl ether)、二異丁醚 (diisobutyl ether)、二異戊醚 (diisopentyl ether)、二-正戊醚 (di-n-pentyl ether)、甲基環戊醚 (methylcyclopentyl ether)、甲基環己醚 (methyl cyclohexyl ether)、二-正丁醚 (di-n-butyl ether)、二-第二丁醚 (di-sec-butyl ether)、二-第二戊醚 (di-sec-pentyl ether)、二-第三戊醚 (di-tert-amyl ether) 與二-正己醚 (di-n-hexyl ether) 所組成的族群的醚溶劑，其中具有苯乙烯的重複單元 p 的聚合物具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團，其溶解於任何的醚溶劑中；及 (b) 除了醚溶劑之外，的 C7-C12 烴類溶劑；以及 (2) C7-C12 烴類溶劑在 1 大氣壓下的沸點範圍介於攝氏 85 度至 250 度。

【0020】較佳的是，(1) C7-C12 烴類溶劑為選自由正庚烷 (n-heptane)、異庚烷 (isoheptane)、3-甲基己烷 (3-methyl hexane)、2,3-二甲基-戊烷 (2,3-dimethyl pentane)、3-乙基-戊烷 (3-ethyl-pentane)、1,6-庚二烯 (1,6-heptadiene)、5-甲基-1-己炔

(5-methyl-1-hexyne)、降莖烷 (norbornane)、降莖烯 (norbornene)、二環戊二烯 (dicyclopentadiene)、1-甲基-1,4-環己二烯 (1-methyl-1,4-cyclohexadiene)、1-庚炔 (1-heptyne)、2-庚炔 (2-heptyne)、環庚烷 (cycloheptane)、環庚烯 (cycloheptene)、1,3-二甲基-環戊烷 (1,3-dimethyl-cyclopentane)、乙基環戊烷 (ethylcyclopentane)、甲基環己烷 (methylcyclohexane)、1-甲基-1-環己烯 (1-methyl-1-cyclohexene)、3-甲基-1-環己烯 (3-methyl-1-cyclohexene)、亞甲基環己烷 (methylenecyclohexane)、4-甲基-1-環己烯 (4-methyl-1-cyclohexene)、2-甲基-1-己烯 (2-methyl-1-hexene)、2-甲基-2-己烯 (2-methyl-2-hexene)、1-庚烯 (1-Heptene)、2-庚烯 (2-Heptene)、3-庚烯 (3-Heptene)、正辛烷 (n-octane)、2,2-二甲基-己烷 (2,2-dimethyl-hexane)、2,3-二甲基-己烷 (2,3-dimethyl-hexane)、2,4-二甲基-己烷 (2,4-dimethyl-hexane)、2,5-二甲基-己烷 (2,5-dimethyl-hexane)、3,3-二甲基-己烷 (3,3-dimethyl-hexane)、3,4-二甲基-己烷 (3,4-dimethyl-hexane)、3-乙基-2-甲基-戊烷 (3-ethyl-2-methyl-pentane)、3-乙基-3-甲基-戊烷 (3-ethyl-3-methyl-pentane)、2-甲基-庚烷 (2-methyl-heptane)、3-甲基-庚烷 (3-methyl-heptane)、4-甲基-庚烷 (4-methyl-heptane)、2,2,3-三甲基-戊烷 (2,2,3-trimethyl-pentane)、2,2,4-三甲基-戊烷 (2,2,4-trimethyl-pentane)、環辛烷 (cyclooctane)、環辛烯 (cyclooctene)、1,2-二甲基-環己烷 (1,2-dimethyl-cyclohexane)、

1,3-二甲基-環己烷 (1,3-dimethyl-cyclohexane)、1,4-二甲基-環己烷 (1,4-dimethyl-cyclohexane)、乙基-環己烷 (ethyl-cyclohexane)、乙烯基-環己烷 (vinyl-cyclohexane)、異丙基-環戊烷 (isopropyl-cyclopentane)、2,2-二甲基-3-己烯 (2,2-dimethyl-3-hexene)、2,4-二甲基-1-己烯 (2,4-dimethyl-1-hexene)、2,5-二甲基-1-己烯 (2,5-dimethyl-1-hexene)、2,5-二甲基-2-己烯 (2,5-dimethyl-2-hexene)、3,3-二甲基-1-己烯 (3,3-dimethyl-1-hexene)、3,4-二甲基-1-己烯 (3,4-dimethyl-1-hexene)、4,4-二甲基-1-己烯 (4,4-dimethyl-1-hexene)、2-乙基-1-己烯 (2-Ethyl-1-hexene)、2-甲基-1-庚烯 (2-methyl-1-heptene)、1-辛烯 (1-octene)、2-辛烯 (2-octene)、3-辛烯 (3-octene)、4-辛烯 (4-octene)、1,7-辛二烯 (1,7-octadiene)、1-辛炔 (1-octyne)、2-辛炔 (2-octyne)、3-辛炔 (3-octyne)、4-辛炔 (4-octyne)、正壬烷 (n-nonane)、2,3-二甲基-庚烷 (2,3-dimethyl-heptane)、2,4-二甲基-庚烷 (2,4-dimethyl-heptane)、2,5-二甲基-庚烷 (2,5-dimethyl-heptane)、3,3-二甲基-庚烷 (3,3-dimethyl-heptane)、3,4-二甲基-庚烷 (3,4-dimethyl-heptane)、3,5-二甲基-庚烷 (3,5-dimethyl-heptane)、4-乙基-庚烷 (4-ethyl-heptane)、2-甲基-辛烷 (2-methyl-octane)、3-甲基-辛烷 (3-methyl-octane)、4-甲基

- 辛 烷 (4-methyl-octane) 、 2,2,4,4- 四 甲 基 - 戊 烷
 (2,2,4,4-tetramethylpentane) 、 2,2,4- 三 甲 基 - 己 烷
 (2,2,4-trimethyl-hexane) 、 2,2,5- 三 甲 基 - 己 烷
 (2,2,5-trimethyl-hexane) 、 2,2- 二 甲 基 -3- 庚 烯
 (2,2-dimethyl-3-heptene) 、 2,3- 二 甲 基 -3- 庚 烯
 (2,3-dimethyl-3-heptene) 、 2,4- 二 甲 基 -1- 庚 烯
 (2,4-dimethyl-1-heptene) 、 2,6- 二 甲 基 -1- 庚 烯
 (2,6-dimethyl-1-heptene) 、 2,6- 二 甲 基 -3- 庚 烯
 (2,6-dimethyl-3-heptene) 、 3,5- 二 甲 基 -3- 庚 烯
 (3,5-dimethyl-3-heptene) 、 2,4,4- 三 甲 基 -1- 己 烯
 (2,4,4-Trimethyl-1-hexene) 、 3,5,5- 三 甲 基 -1- 己 烯
 (3,5,5-Trimethyl-1-hexene) 、 1- 乙 基 -2- 甲 基 - 環 己 烷
 (1-ethyl-2-methyl-cyclohexane) 、 1- 乙 基 -3- 甲 基 - 環 己 烷
 (1-ethyl-3-methyl-cyclohexane) 、 1- 乙 基 -4- 甲 基 - 環 己 烷
 (1-ethyl-4-methyl-cyclohexane) 、 丙 基 - 環 己 烷
 (propyl-cyclohexane) 、 異 丙 基 - 環 己 烷 (isopropyl-cyclohexane) 、
 1,1,3- 三 甲 基 - 環 己 烷 (1,1,3-trimethyl-cyclohexane) 、 1,1,4- 三 甲 基 -
 環 己 烷 (1,1,4-trimethyl-cyclohexane) 、 1,2,3- 三 甲 基 - 環 己 烷
 (1,2,3-trimethyl-cyclohexane) 、 1,2,4- 三 甲 基 - 環 己 烷
 (1,2,4-trimethyl-cyclohexane) 、 1,3,5- 三 甲 基 - 環 己 烷
 (1,3,5-trimethyl-cyclohexane) 、 烯 丙 基 - 環 己 烷
 (allyl-cyclohexane) 、 八 氫 茛 (hydrindane) 、 1,8- 壬 二 烯

(1,8-nonadiene)、1-壬炔 (1-nonyne)、2-壬炔 (2-nonyne)、3-壬炔 (3-nonyne)、4-壬炔 (4-nonyne)、1-壬烯 (1-nonene)、2-壬烯 (2-nonene)、3-壬烯 (3-nonene)、4-壬烯 (4-nonene)、正癸烷 (n-decane)、3,3-二甲基-辛烷 (3,3-dimethyl-octane)、3,5-二甲基-辛烷 (3,5-dimethyl-octane)、4,4-二甲基-辛烷 (4,4-dimethyl-octane)、3-乙基-3-甲基-庚烷 (3-ethyl-3-methyl-heptane)、2-甲基壬烷 (2-Methylnonane)、3-甲基壬烷 (3-methylnonane)、4-甲基壬烷 (4-methylnonane)、第三丁基-環己烷 (tert-butyl-cyclohexane)、丁基環己烷 (butylcyclohexane)、異丁基-環己烷 (iso-butyl-cyclohexane)、4-異丙基-1-甲基-環己烷 (4-isopropyl-1-methyl-cyclohexane)、戊基環戊烷 (pentylcyclopentane)、1,1,3,5-四甲基-環己烷 (1,1,3,5-tetramethyl cyclohexane)、環十二烷 (cyclododecane)、1-癸烯 (1-decene)、2-癸烯 (2-decene)、3-癸烯 (3-decene)、4-癸烯 (4-decene)、5-癸烯 (5-decene)、1,9-癸二烯 (1,9-decadiene)、十氫-萘 (decahydro-naphthalene)、1-癸炔 (1-decyne)、2-癸炔 (2-decyne)、3-癸炔 (3-decyne)、4-癸炔 (4-decyne)、5-癸炔 (5-decyne)、1,5,9-癸三烯 (1,5,9-decatriene)、2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯 (2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene)、檸檬烯 (limonene)、月桂烯 (myrcene)、1,2,3,4,5-五甲基環戊二烯 (1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadiene)、 α -水芹烯 (α -phellandrene)、蒎烯 (pinene)、萜品烯 (terpinene)、四氫二

環戊二烯 (tetrahydrodicyclopentadiene)、5,6-二氫-環戊二烯 (5,6-dihydro-cyclopentadiene)、二環戊二烯 (dicyclopentadiene)、1,4-癸二炔 (1,4-decadiyne)、1,5-癸二炔 (1,5-decadiyne)、1,9-癸二炔 (1,9-decadiyne)、2,8-癸二炔 (2,8-decadiyne)、4,6-癸二炔 (4,6-decadiyne)、正十一烷 (n-undecane)、戊基-環己烷 (amyl cyclohexane)、1-十一烯 (1-undecene)、1,10-十一二烯 (1,10-undecadien)、1-十一炔 (1-undecyne)、3-十一炔 (3-undecyne)、5-十一炔 (5-undecyne)、三環[6.2.1.0^{2,7}]十一碳-4-烯 (Tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-4-ene)、正十二烷 (n-dodecane)、2-甲基-十一烷 (2-methyl-undecane)、3-甲基-十一烷 (3-methyl-undecane)、4-甲基-十一烷 (4-methyl-undecane)、5-甲基-十一烷 (5-methyl-undecane)、2,2,4,6,6-五-甲基-庚烷 (2,2,4,6,6-penta-methyl-heptane)、1,3-二甲基-金剛烷 (1,3-dimethyl-adamantane)、1-乙基-金剛烷 (1-ethyl-adamantane)、1,5,9-環十二碳三烯 (1,5,9-cyclododecatriene)、甲苯 (toluene)、二甲苯 (xylene)、異丙苯 (cumene)、1,2,3-三甲基-苯 (1,2,3-trimethyl-benzene)、1,2,4-三甲基-苯 (1,2,4-trimethyl-benzene)、1,3,5-三甲基-苯 (1,3,5-trimethyl-benzene)、苯乙烯 (styrene)、 α -甲基苯乙烯 (α -methyl styrene)、丁基-苯 (butyl-benzene)、第二丁基-苯 (sec-butyl-benzene)、異丁基-苯 (isobutyl-benzene)、異丙基甲苯 (cymene)、二乙基-苯 (diethyl-benzene)、2-乙基-對-二甲苯

(2-ethyl-p-xylene)、2-丙基-甲苯 (2-propyl toluene)、3-丙基-甲苯 (3-propyl-toluene)、4-丙基-甲苯 (4-propyl-toluene)、1,2,3,5-四甲基甲苯 (1,2,3,5-tetramethyl toluene)、1,2,4,5-四甲基甲苯 (1,2,4,5-tetramethyl toluene)、四氫萘 (tetrahydronaphthalene)、4-苯基-1-丁烯 (4-Phenyl-1-butene)、第三戊基苯 (tert-amyl benzene)、戊苯 (amyl benzene)、2-第三丁基-甲苯 (2-tert-butyl-toluene)、3-第三丁基-甲苯 (3-tert-butyl-toluene)、4-第三丁基-甲苯 (4-tert-butyl-toluene)、5-異丙基-間-二甲苯 (5-isopropyl-m-xylene)、新戊基苯 (neopentyl benzene)、3-甲基-乙苯 (3-methyl-ethylbenzene)、第三丁基-3-乙苯 (tert-butyl-3-ethylbenzene)、4-第三丁基-鄰-二甲苯 (4-tert-butyl-o-xylene)、5-第三丁基-間-二甲苯 (5-tert-Butyl-m-xylene)、第三丁基-對-二甲苯 (tert-butyl-p-xylene)、1,2-二異丙基-苯 (1,2-diisopropyl-benzene)、1,3-二異丙基-苯 (1,3-diisopropyl-benzene)、1,4-二異丙基-苯 (1,4-diisopropyl-benzene)、二丙基-苯 (di-propyl-benzene)、3,9-十二烷二炔 (3,9-dodecadiyne)、五甲基苯 (pentamethylbenzene)、六甲基苯 (hexamethylbenzene)、己基-苯 (hexyl-benzene)、1,3,5-三乙基-苯 (1,3,5-triethyl-benzene) 與 1,2,4-三乙烯基-環己烷 (1,2,4-trivinyl-cyclohexane) 所組成的族群中的一種或多種烴類溶劑；(2) 藉由使用有機溶劑類顯影劑顯影形成負型圖案的步驟

包括同時顯影光阻膜及移除抗蝕劑頂塗層。

本發明的有利影響

【0021】 根據本發明的圖案化製程，藉由使用本發明的抗蝕劑頂塗層組成物，可避免起因於空氣中胺污染物的抗蝕劑圖案的膜損失，以及起因於抗蝕劑膜上的抗蝕劑頂塗層組成物的敏化作用影響而可增強抗蝕劑膜的靈敏度。在此同時，藉由在真空中的曝光而可抑制自抗蝕劑膜的出氣產生。本發明的抗蝕劑頂塗層組成物為可高度溶於有機溶劑中，因此，可同時移除頂塗層及顯影抗蝕劑膜。此外，本發明的頂塗層組成物既不溶解抗蝕劑膜，也不形成混合層，因此，顯影後的抗蝕劑形式不會有改變。再者，具有 140 奈米至 300 奈米波長且自 EUV 雷射或其類似物產生的 OOB 光被吸收，故使光阻可免於敏化。並且，頂塗層組成物溶解於不會溶解抗蝕劑層的醚溶劑或烴類溶劑中，因此，組成物對於抗蝕劑層造成不多的損害，且不會於頂塗層和抗蝕劑膜之間形成混合層，藉此減少顯影後的抗蝕劑圖案的膜損失。

【圖式簡單說明】

【0022】

無。

【實施方式】

【0023】 在此將參考化學式詳述實施本發明的圖案化製程的實

例。

【0024】 本發明的發明者廣泛地研究如何滿足上述提及的目標，結果發現如下提及的抗蝕劑頂塗層的形成可有效於（1）減少周圍大氣中的污染物對於抗蝕劑膜的影響，（2）吸收 OOB 光，及（3）減少（a）抗蝕劑圖案的膜損失及（b）圖案之間的橋接。因為抗蝕劑頂塗層可溶於有機溶劑類顯影劑，因此當抗蝕劑膜顯影時其可同時被移除，且因為其圖案化製程簡單，因此可最小化處理成本的增加。

【0025】 普遍來說，在 13.5 奈米波長下，氫原子、碳原子、矽原子和硫原子具有低的光吸收，而氧原子和氟原子在 13.5 奈米下則吸收大量的光。氟化聚合物在 13.5 奈米波長下具有高吸收。若抗蝕劑頂塗層在 13.5 奈米波長下吸收任何的光，則抗蝕劑膜的靈敏度會降低。在具有低雷射功率的 EUV 微影中，抗蝕劑膜的低靈敏度是一個問題。因此，抗蝕劑頂塗層必須為高度透明的。此外，不溶於有機溶劑類顯影劑的氟化聚合物在顯影之前需要用於移除抗蝕劑頂塗層的專屬分離杯（*separate cup*），因而導致麻煩的製程。需要當抗蝕劑膜顯影時可同時被移除的抗蝕劑頂塗層，因此在設計抗蝕劑頂塗層組成物中需要具有使聚合物可溶解於有機溶劑的基團的材料。下述所提及的抗蝕劑頂塗層可滿足這類的需求。

【0026】 烷基團（*alkyl group*）、氟化烷基團（*fluorinated group*）、六氟醇基團（*hexafluoroalcohol group*）及諸如此類可被提及作為使聚合物增加於有機溶劑類顯影劑中的溶解度的基團。但關於透

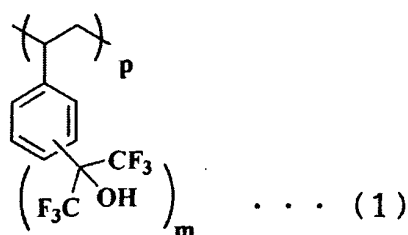
明度，因為六氟醇基團具有 6 個氟原子，其吸收大量的光。然而，因為具有六氟醇基團的聚合物在對於抗蝕劑膜造成少量損害的醚溶劑中具有良好的溶解度，故其仍為有利的。

【0027】 普遍來說，以聚羥基（polyhydroxy）苯乙烯為基礎的抗蝕劑藉由 EUV 曝光產生酸為高度有效率的。靈敏度由於 EUV 曝光而增強，其造成能量自酚基團轉移至酸產生劑。因此，為了增強抗蝕劑的靈敏度，已研究以聚羥基苯乙烯為基礎的抗蝕劑。

【0028】 已提出具有酸產生劑（PAG）鍵結至聚合物主鏈的抗蝕劑。特別的是，若使用具有磺酸（sulfonic acid）鍵結至聚合物主鏈的銦鹽（sulfonium salt）或碘鹽（iodonium salt）的酸產生劑，可藉由縮短酸擴散距離而抑制由於酸擴散造成的抗蝕劑圖案的模糊，因此有利於精細圖案化（專利文獻 5）。由於抗蝕劑於有機溶劑類顯影劑中的低溶解度，具有鍵結 PAG 的抗蝕劑的二個缺點為低靈敏度及位於並排的精細圖案之間間隙的低解析度。需要發展高靈敏度且顯影後圖案的膜損失低的抗蝕劑。

【0029】 根據本發明的一實施例的抗蝕劑頂塗層組成物包含：作為頂端基礎材料並由通式（1）所表示之帶有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯的重複單元的聚合物。

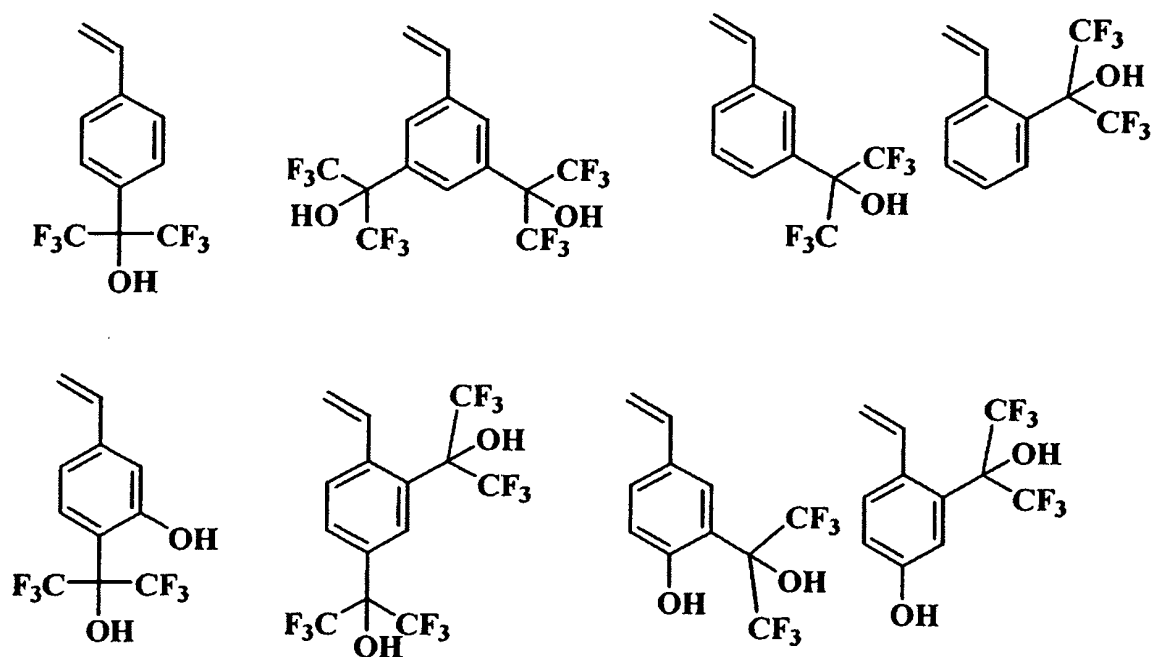
【0030】



(通式中， m 為 1 或 2，且 $0 < p \leq 1.0$)

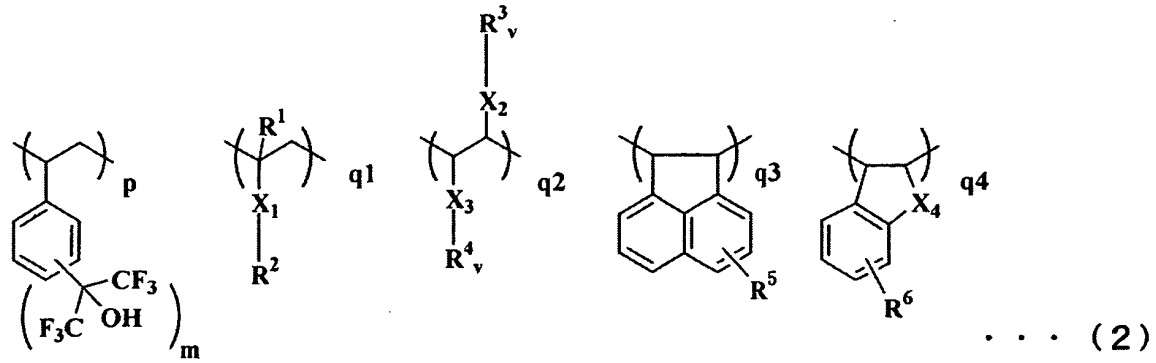
【0031】 帶有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯的重複單元的聚合物為高度可溶於醚溶劑中。以下表示用於獲得重複單元 p 的單體。

【0032】



【0033】 具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯的重複單元 p 可與另一個烴類重複單元共聚合以減少氟含量，其有利於增加對於 EUV 光的透明度、抑制自抗蝕劑膜散出的氣體及增加阻擋 OOB 光的效果。並且，當曝光於 EUV 光時，藉由與具有酚羥基團 (phenolic hydroxy group) 的重複單元共聚合，獲得的聚合物可產生二次電子 (secondary electrone)，由於二次電子在抗蝕劑膜中的擴散而有利於增加抗蝕劑的靈敏度。與重複單元 p 共聚合的重複單元由以下通式 (2) 中的 $q1$ 至 $q4$ 表示。

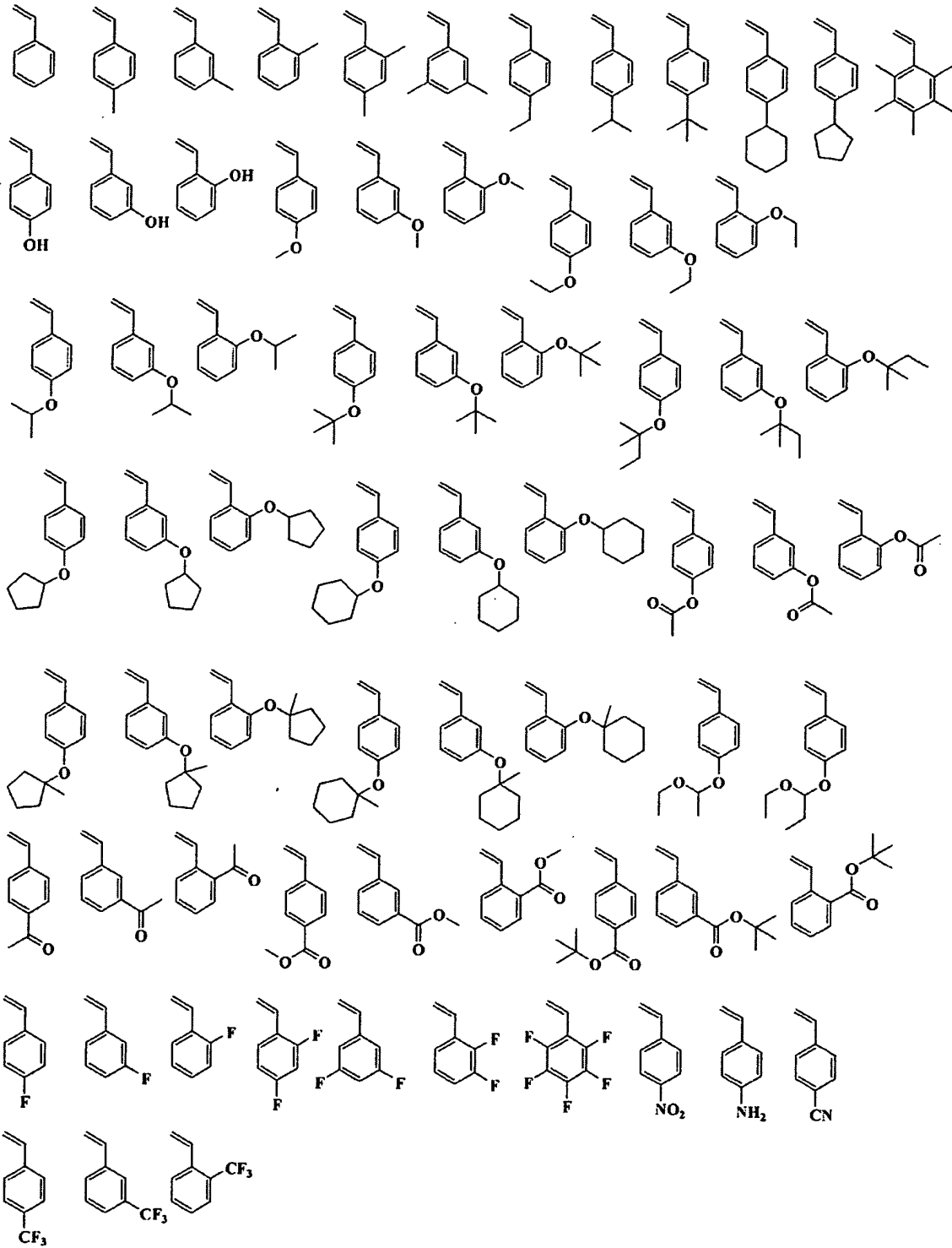
【0034】



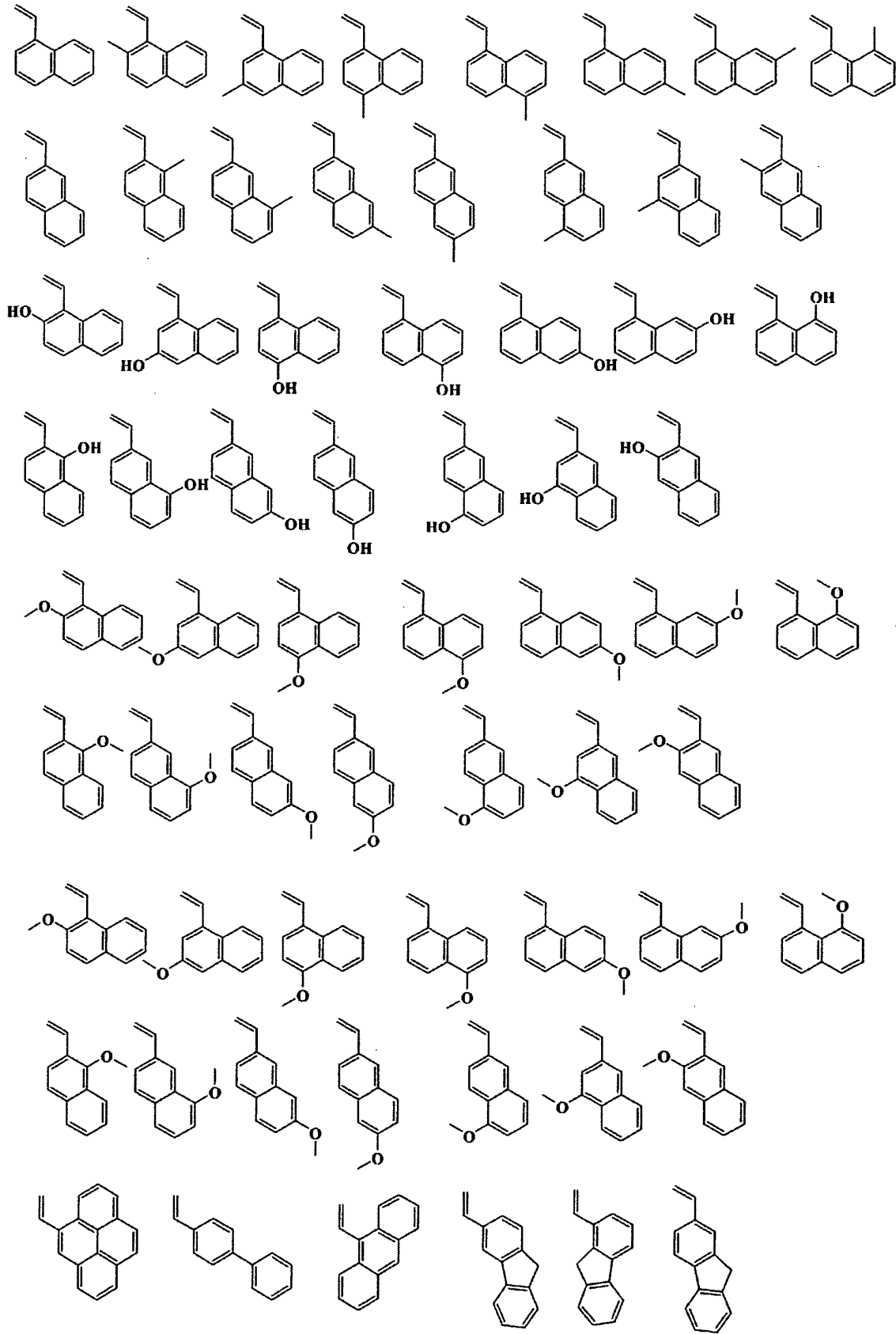
(通式中， R^1 為氫或甲基； X_1 為單鍵、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-$ 或 $-N=$ ； X_2 和 X_3 為伸苯基或伸萘基； X_4 為亞甲基、氧或硫； R^2 為 C6-C20-烯丙基或 C2-C6-烯基； R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自獨立為氫、羥基、直鏈、分支鏈或環狀 C1-C10-烷基、C2-C6-烯基、C6-C10-烯丙基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、氨基或鹵素；上述烯丙基可由羥基、直鏈、分支鏈或環狀 C1-C10-烷基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、氨基或鹵素取代； v 為 1 或 2；且 $0 < p \leq 1.0$ 、 $0 \leq q_1 < 1.0$ 、 $0 \leq q_2 < 1.0$ 、 $0 \leq q_3 < 1.0$ 、 $0 \leq q_4 < 1.0$ 以及 $0 \leq q_1 + q_2 + q_3 + q_4 < 1.0$)

【0035】 用於獲得重複單元 q_1 的單體的特定實例包含下述。

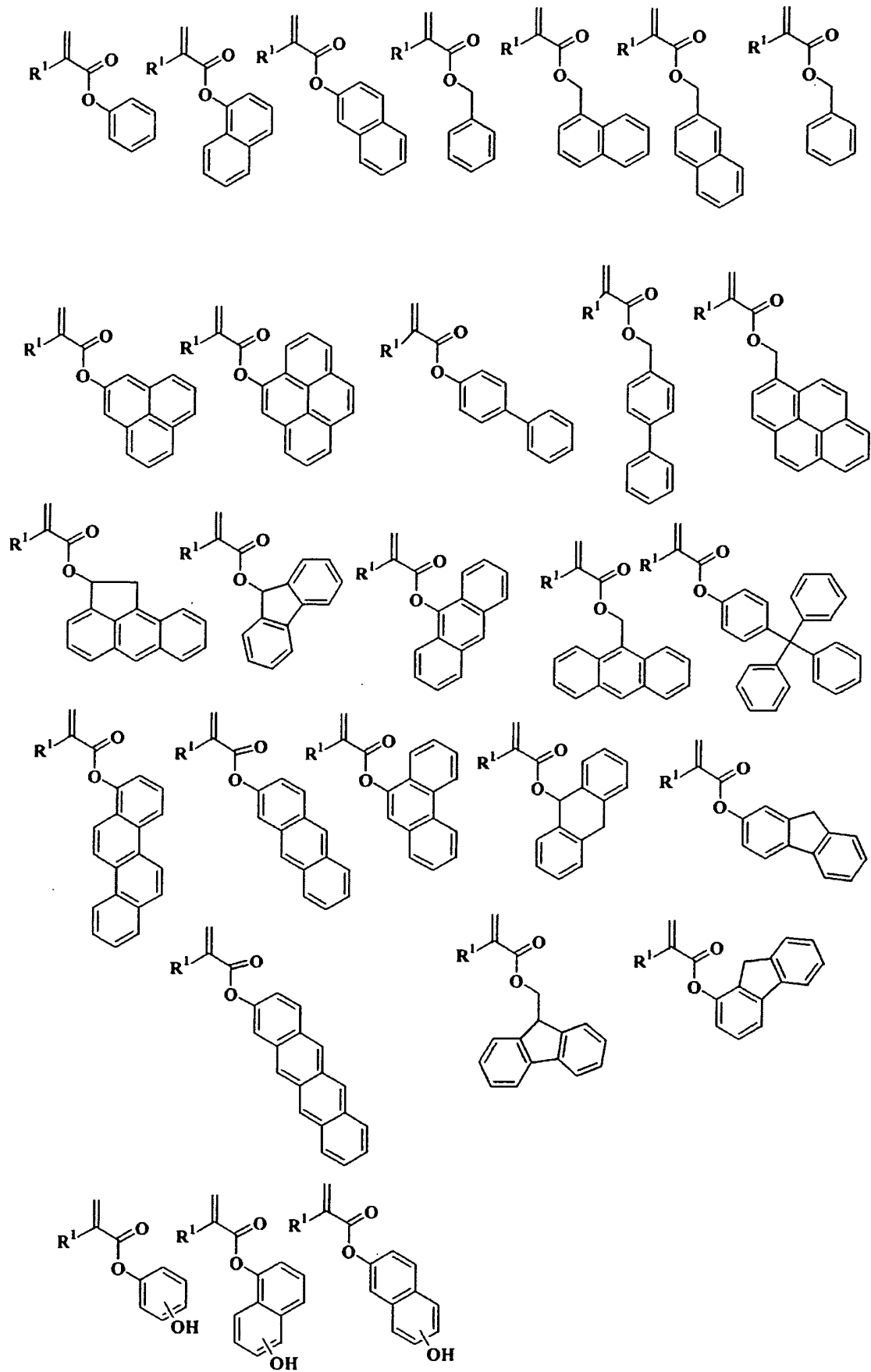
【0036】



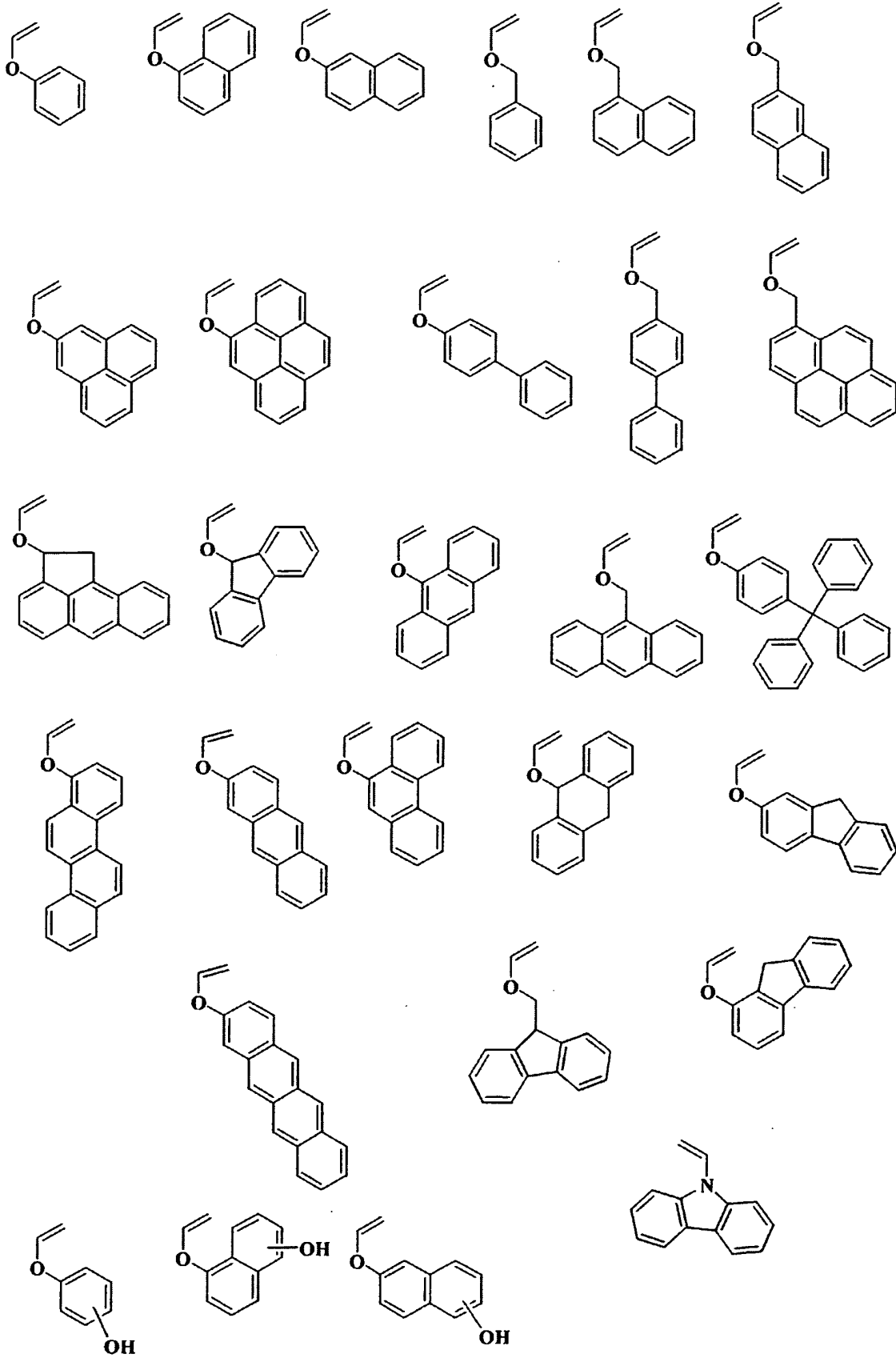
【0037】



【0038】

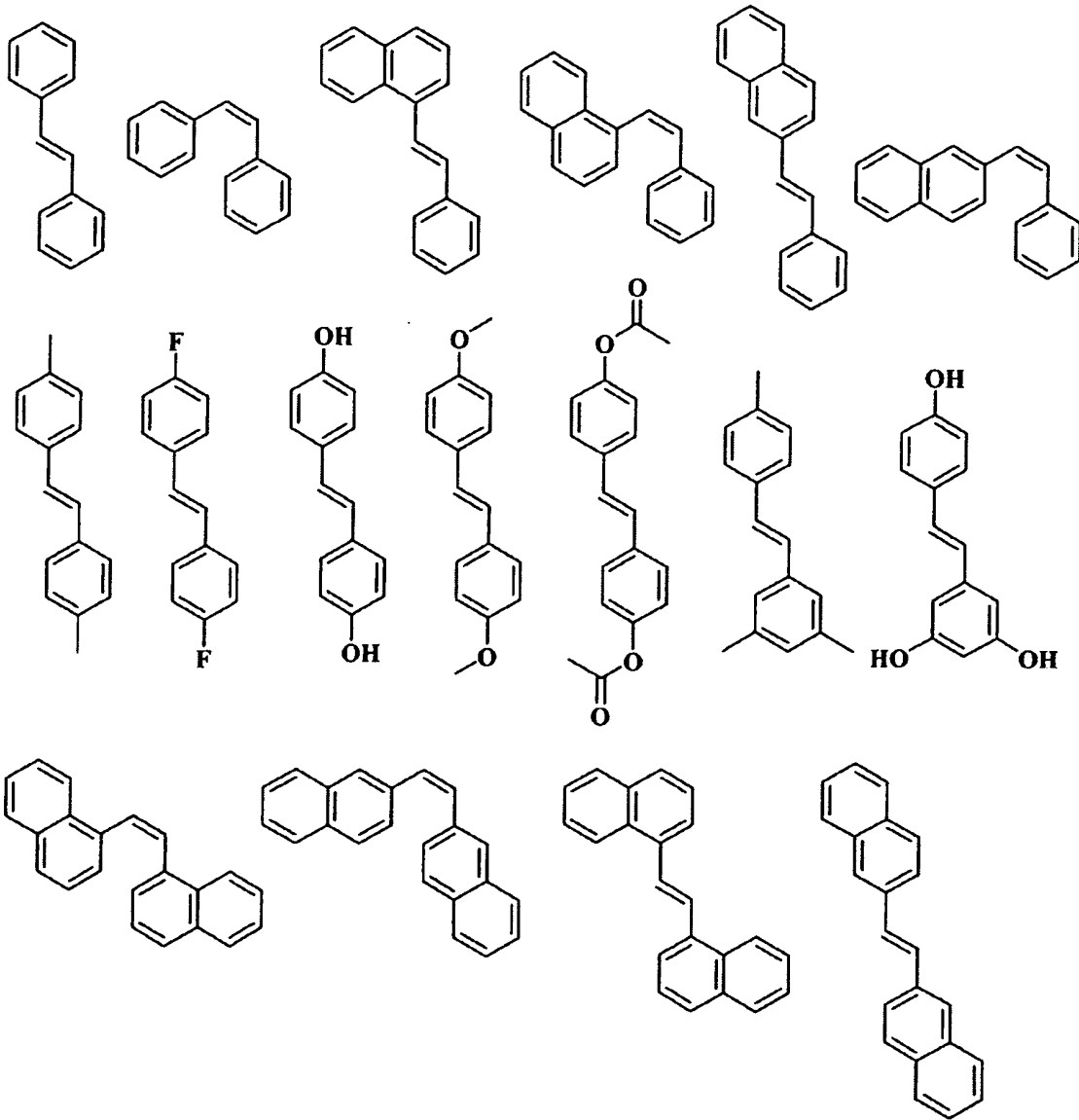


【0039】



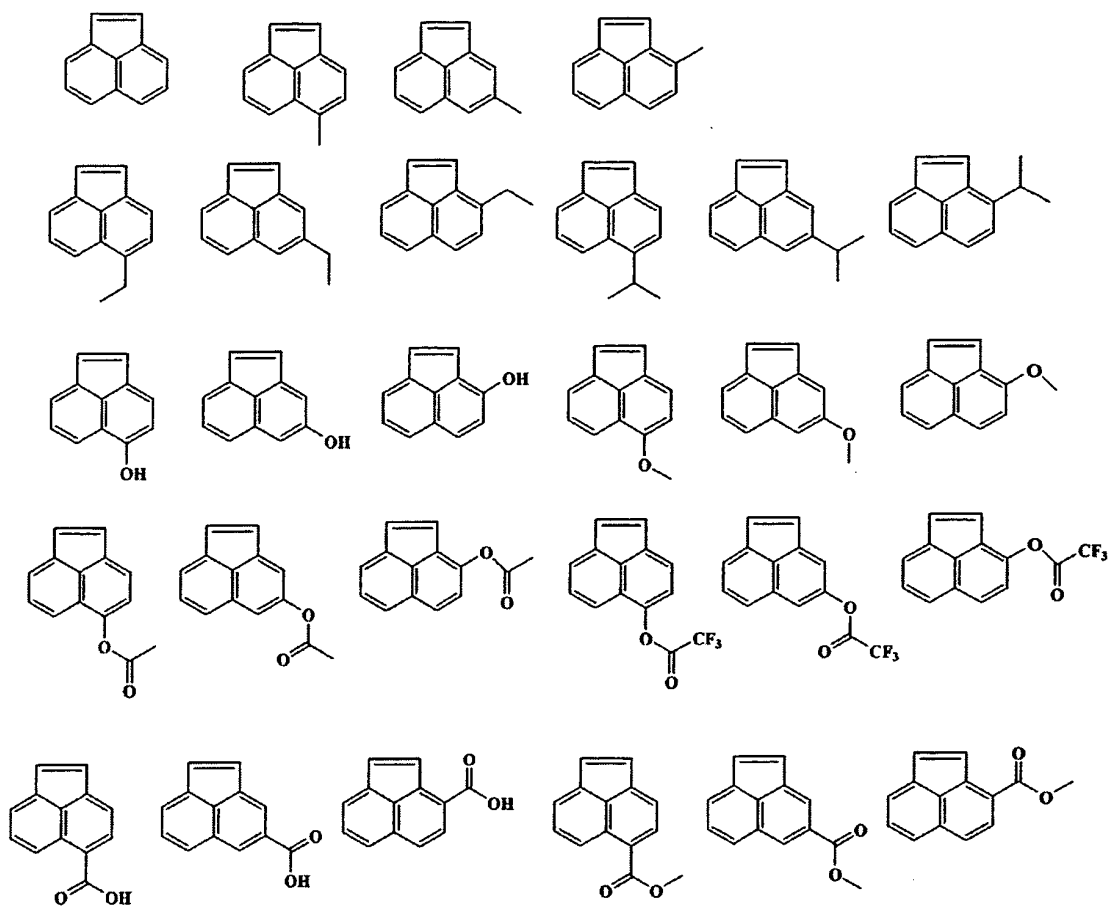
【0040】 用於獲得重複單元 q2 的單體的特定實例包含下述。

【0041】



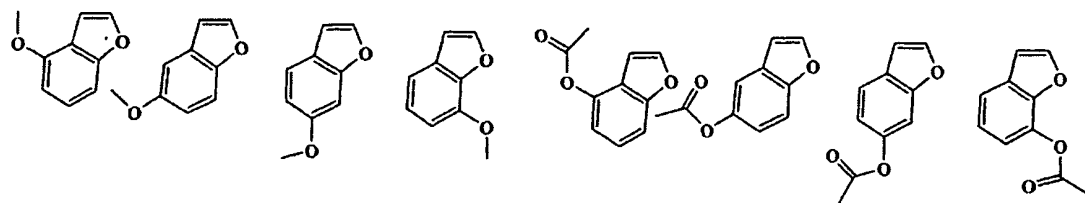
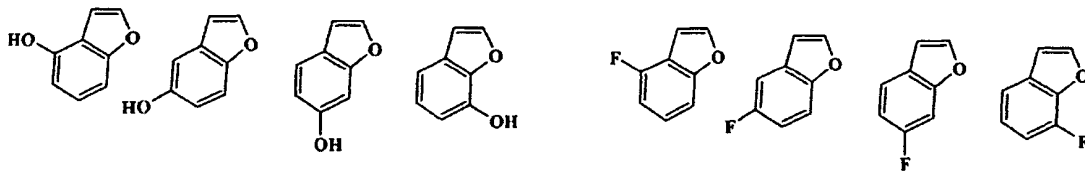
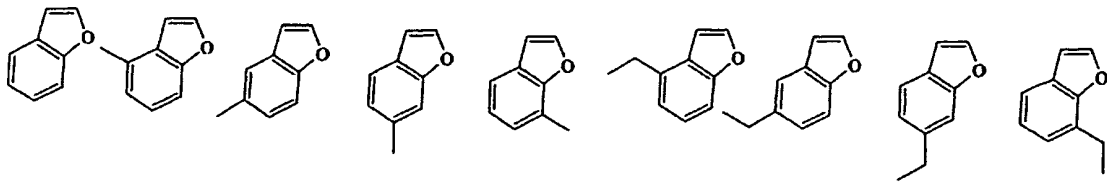
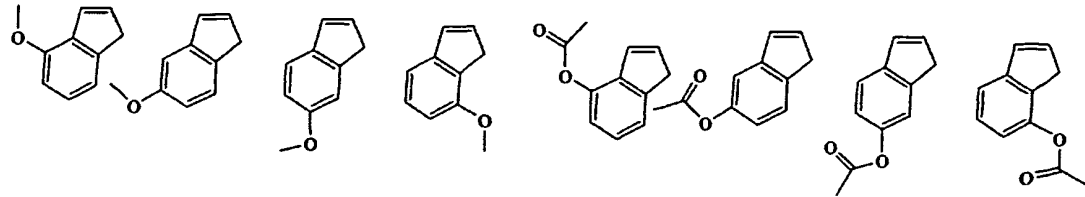
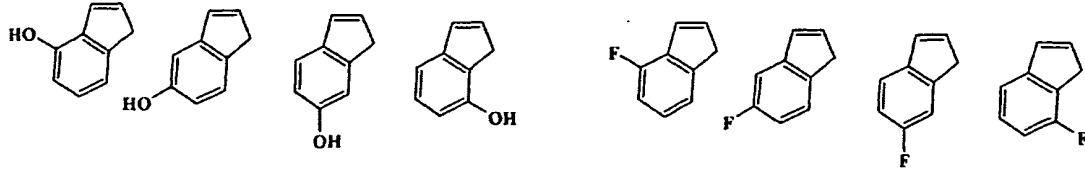
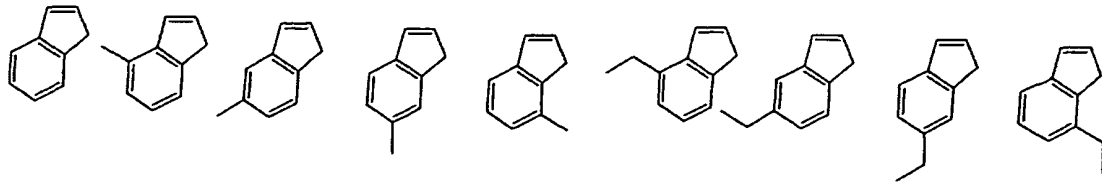
【0042】 用於獲得重複單元 q3 的單體的特定實例包含下述。

【0043】

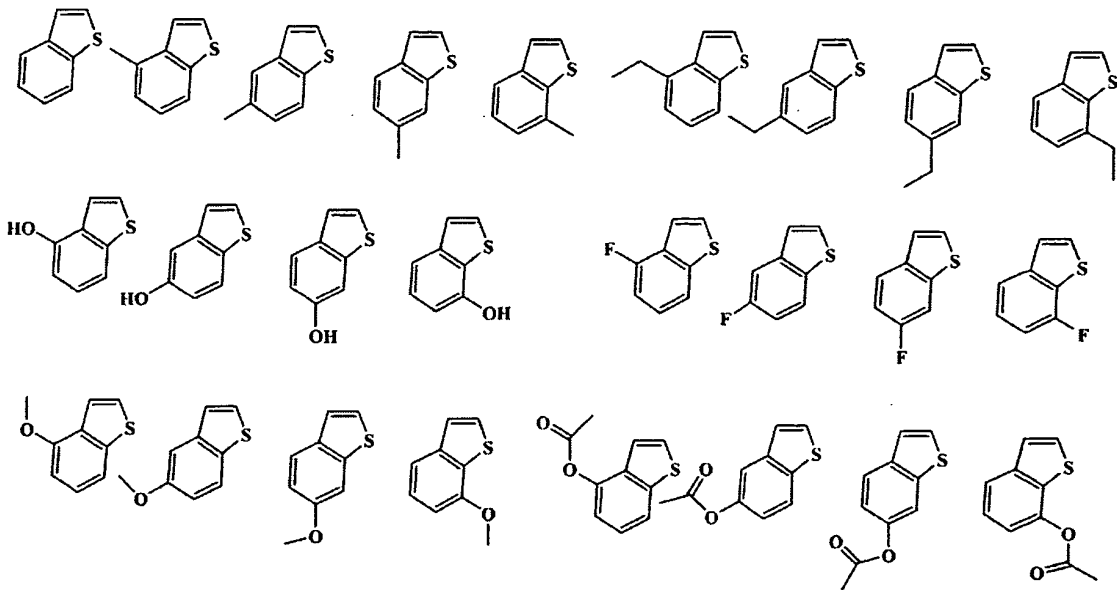


【0044】 用於獲得重複單元 q4 的單體的特定實例包含下述。

【0045】



【0046】



【0047】 本發明的組成物實質上包括由具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯的重複單元 p 組成的聚合物（其為鹼溶性的），且更包含含有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯的重複單元 p 的片段的聚合物（作為必要成分，其為鹼溶性的）。為了抑制於 EUV 光的曝光期間自抗蝕劑膜的出氣，本發明的聚合物具有重複單元 p 的片段及選自共聚合的重複單元 q1、q2、q3 及 q4 的至少一片段。重複單元 q1 的實例為苯乙烯、乙烯基-萘（vinyl-naphthalene）、乙烯基-吡啶（vinyl-carbazole）、具芳香族基團的甲基丙烯酸酯或乙烯基醚；重複單元 q2 的實例為二苯乙烯（Stibene）、苯乙烯基-萘（styryl-naphthalene）或聯萘-乙烯（dinaphthyl-ethylene）；重複單元 q3 的實例為萘烯（acenaphthylene）、茚（indene）或苯并呋喃（benzofuran）；及重複單元 q4 的實例為苯并噻吩（benzothiophene）。上述 q1、q2、q3 及 q4 的重複單元中，對於抑制出氣的產生和抑制 OOB 光最有效

的蒞烯較佳使用為聚合物成分。

【0048】 具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯的重複單元 p 和 q_1 至 q_4 的重複單元的範圍為 $0.1 \leq p < 1.0$ 、 $0 \leq q_1 < 1.0$ 、 $0 \leq q_2 < 1.0$ 、 $0 \leq q_3 < 1.0$ 、 $0 \leq q_4 < 1.0$ ；較佳為 $0.2 \leq p \leq 1.0$ 、 $0 \leq q_1 \leq 0.7$ 、 $0 \leq q_2 \leq 0.7$ 、 $0 \leq q_3 \leq 0.7$ 、 $0 \leq q_4 \leq 0.7$ 。關於含有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯的重複單元 p 的聚合物的分子量，較佳的平均分子量 (M_w) 的範圍為 1,000 至 50,000。若分子量超過 50,000，聚合物在溶劑和鹼顯影劑中的溶解度可能會降低。若分子量未超過 1,000，顯影後抗蝕劑圖案的膜損失可能由於部分的抗蝕劑膜被溶解入聚合物中而增加。

【0049】 根據本發明的實施例之用於抗蝕劑頂塗層的聚合物的聚合通常是藉由自由基聚合起始劑（例如偶氮二異丁腈（azobisisobutyronitrile；AIBN）或藉由衍生自催化劑（例如烷基鋰（alkyllithium））得到的離子（陰離子聚合）引發。聚合可根據此項技術中已知的方法來進行。自由基聚合起始劑的實例包含以下（但不限於此）：偶氮化合物（azo-compound），包括 2,2'-偶氮雙（4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈）（2,2'-Azobis（4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile））、2,2'-偶氮雙（2,4-二甲基戊腈）（2,2'-Azobis（2,4-dimethylvaleronitrile））、2,2'-偶氮雙異丁腈（2,2'-azobisisobutyronitrile）及 2,2'-偶氮雙（2,4,4-三甲基戊烷）（2,2'-Azobis（2,4,4-trimethylpentane））；過氧化物化合物（peroxide compound），包括過氧化特戊酸第三丁酯（tert-butyl

peroxypivalate)、過氧化月桂醯 (lauroyl peroxide)、過氧化苯甲醯 (Benzoyl peroxide) 以及過氧化月桂酸第三丁酯 (tert-butyl peroxy laurate); 水溶性過硫酸鹽，包括過硫酸鉀 (potassium persulfate); 以及氧化還原起始劑，例如過氧化物與還原劑的組合，包括過氧化氫 (hydrogen peroxide) 與亞硫酸鈉 (sodium sulfite) 的組合。雖然使用的聚合起始劑的量可根據起始劑類型、聚合反應條件及其類似因素適當變化，但使用的全部單體的起始劑的通常比率為 0.001 質量百分比至 5 質量百分比，且更佳的為 0.01 質量百分比至 2.00 質量百分比。

【0050】 並且，聚合反應可在聚合溶劑存在下進行。聚合溶劑應選自不會抑制聚合反應的溶劑。聚合溶劑的典型實例為：酯，包括乙酸乙酯 (ethyl acetate) 及乙酸正丁酯 (n-butyl acetate); 酮，包括丙酮、甲基乙基酮 (methyl ethyl ketone) 及甲基異丁基酮 (methyl isobutyl ketone); 脂肪族或芳香族烴類，包括甲苯、二甲苯及環己烷; 醇，包括異丙醇及乙二醇單甲醚; 醚型溶劑，包括二乙醚、二噁烷 (dioxan)、四氫呋喃 (tetrahydrofuran)、二-正丁醚、二-正戊醚及二異戊醚。這些溶劑可單獨或藉由混合兩種或超過兩種溶劑來使用。並且，可同時使用已知的分子量調節劑，例如十二烷基硫醇 (dodecyl mercaptan)。

【0051】 聚合反應的溫度取決於聚合起始劑類型及溶劑的沸點，其範圍通常在 20°C 至 200°C，較佳的範圍在 50°C 至 140°C。用於這類聚合反應的反應器容器不受特別限制。根據本發明的此實施

例，自聚合物溶液或聚合物分散液中移除有機溶劑或水通常是藉由已知的任何方法進行。這類方法的實例為再沈澱後過濾及在減壓下蒸餾。

【0052】 用於抗蝕劑頂塗層組成物的溶劑應為不可溶解光阻膜但可溶解鹼溶性的帶有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯的重複單元 p 的聚合物。可溶解鹼溶性的帶有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯的重複單元 p 的聚合物的溶劑典型地為 C6-C10 醚溶劑，且較佳是選自二異丙醚、二異丁醚、二異戊醚、二-正戊醚、甲基環戊醚、甲基環己醚、二-正丁醚、二-第二丁醚、二-第二戊醚、二-第三戊醚、二-正己醚及其混合物的族群中。

【0053】 不會溶解光阻膜的溶劑典型地為在 1 大氣壓下（1013 百帕）具有沸點為攝氏 85 度至攝氏 250 度的 C7-C12 烴類溶劑，且較佳是選自正庚烷、異庚烷、3-甲基己烷、2,3-二甲基-戊烷、3-乙基-戊烷、1,6-庚二烯、5-甲基-1-己炔、降莖烷、降莖烯、二環戊二烯、1-甲基-1,4-環己二烯、1-庚炔、2-庚炔、環庚烷、環庚烯、1,3-二甲基-環戊烷、乙基環戊烷、甲基環己烷、1-甲基-1-環己烯、3-甲基-1-環己烯、亞甲基環己烷、4-甲基-1-環己烯、2-甲基-1-己烯、2-甲基-2-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、正辛烷、2,2-二甲基-己烷、2,3-二甲基-己烷、2,4-二甲基-己烷、2,5-二甲基-己烷、3,3-二甲基-己烷、3,4-二甲基-己烷、3-乙基-2-甲基-戊烷、3-乙基-3-甲基-戊烷、2-甲基-庚烷、3-甲基-庚烷、4-甲基-庚烷、2,2,3-三甲基-戊烷、2,2,4-三甲基-戊烷、環辛烷、環辛烯、1,2-二甲基-

環己烷、1,3-二甲基-環己烷、1,4-二甲基-環己烷、乙基-環己烷、
乙烯基-環己烷、異丙基-環戊烷、2,2-二甲基-3-己烯、2,4-二甲基
-1-己烯、2,5-二甲基-1-己烯、2,5-二甲基-2-己烯、3,3-二甲基-1-
己烯、3,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、2-乙基-1-己烯、2-
甲基-1-庚烯、1-辛烯、2-辛烯、3-辛烯、4-辛烯、1,7-辛二烯、1-
辛炔、2-辛炔、3-辛炔、4-辛炔、正壬烷、2,3-二甲基-庚烷、2,4-
二甲基-庚烷、2,5-二甲基-庚烷、3,3-二甲基-庚烷、3,4-二甲基-庚
烷、3,5-二甲基-庚烷、4-乙基-庚烷、2-甲基-辛烷、3-甲基-辛烷、
4-甲基-辛烷、2,2,4,4-四甲基-戊烷、2,2,4-三甲基-己烷、2,2,5-三
甲基-己烷、2,2-二甲基-3-庚烯、2,3-二甲基-3-庚烯、2,4-二甲基-1-
庚烯、2,6-二甲基-1-庚烯、2,6-二甲基-3-庚烯、3,5-二甲基-3-庚烯、
2,4,4-三甲基-1-己烯、3,5,5-三甲基-1-己烯、1-乙基-2-甲基-環己
烷、1-乙基-3-甲基-環己烷、1-乙基-4-甲基-環己烷、丙基-環己烷、
異丙基-環己烷、1,1,3-三甲基-環己烷、1,1,4-三甲基-環己烷、1,2,3-
三甲基-環己烷、1,2,4-三甲基-環己烷、1,3,5-三甲基-環己烷、烯
丙基-環己烷、八氫茚、1,8-壬二烯、1-壬炔、2-壬炔、3-壬炔、4-
壬炔、1-壬烯、2-壬烯、3-壬烯、4-壬烯、正癸烷、3,3-二甲基-辛
烷、3,5-二甲基-辛烷、4,4-二甲基-辛烷、3-乙基-3-甲基-庚烷、2-
甲基壬烷、3-甲基壬烷、4-甲基壬烷、第三丁基-環己烷、丁基環
己烷、異丁基-環己烷、4-異丙基-1-甲基-環己烷、戊基環戊烷、
1,1,3,5-四甲基-環己烷、環十二烷、1-癸烯、2-癸烯、3-癸烯、4-
癸烯、5-癸烯、1,9-癸二烯、十氫-萘、1-癸炔、2-癸炔、3-癸炔、

4-癸炔、5-癸炔、1,5,9-癸三烯、2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯、檸檬烯、月桂烯、1,2,3,4,5-五甲基環戊二烯、 α -水芹烯、蒎烯、蒎品烯、四氫二環戊二烯、5,6-二氫-環戊二烯、二環戊二烯、1,4-癸二炔、1,5-癸二炔、1,9-癸二炔、2,8-癸二炔、4,6-癸二炔、正十一烷、戊基-環己烷、1-十一烯、1,10-十一二烯、1-十一炔、3-十一炔、5-十一炔、三環[6.2.1.0^{2,7}]十一碳-4-烯、正十二烷、2-甲基-十一烷、3-甲基-十一烷、4-甲基-十一烷、5-甲基-十一烷、2,2,4,6,6-五-甲基-庚烷、1,3-二甲基-金剛烷、1-乙基-金剛烷、1,5,9-環十二碳三烯、甲苯、二甲苯、異丙苯、1,2,3-三甲基-苯、1,2,4-三甲基-苯、1,3,5-三甲基-苯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丁基-苯、第二丁基-苯、異丁基-苯、異丙基甲苯、二乙基-苯、2-乙基-對-二甲苯、2-丙基-甲苯、3-丙基-甲苯、4-丙基-甲苯、1,2,3,5-四甲基甲苯、1,2,4,5-四甲基甲苯、四氫萘、4-苯基-1-丁烯、第三戊基-苯、戊苯、2-第三丁基-甲苯、3-第三丁基-甲苯、4-第三丁基-甲苯、5-異丙基-間-二甲苯、新戊基苯、3-甲基-乙苯、第三丁基-3-乙苯、4-第三丁基-鄰-二甲苯、5-第三丁基-間-二甲苯、第三丁基-對-二甲苯、1,2-二異丙基-苯、1,3-二異丙基-苯、1,4-二異丙基-苯、二丙基-苯、3,9-十二烷二炔、五甲基苯、六甲基苯、己基-苯、1,3,5-三乙基-苯、1,2,4-三乙基-環己烷及其混合物的族群中。烴類溶劑相對於 C6-C10 醚溶劑和 C7-C12 烴類溶劑的總質量較佳為 30 質量百分比或超過 30 質量百分比；更佳為 40 質量百分比或超過 40 質量百分比；或更佳為 50 質量百分比或超過 50 質量百分比。

【0054】 根據本發明的此實施例之用於圖案化製程的抗蝕劑頂塗層組成物可含有酸產生劑，舉例來說，可含有對活性束（active beam）或輻射束有反應而可產生酸的化合物（光酸產生劑）。任何藉由暴露於前述高能量束而可產生酸的化合物可作為酸產生劑。較佳的酸產生劑的實例為銻鹽、銨鹽、N-磺醯基氧醯亞胺（N-sulfonyl oxyimide）或肟-O-磺酸鹽（oxime-O-sulfonate）。這些酸產生劑可單獨或以其中兩種或超過兩種的混合物使用，這將在之後解釋。酸產生劑的特定實例如日本未審查專利申請公開案第 2008-111103 號的段落[0122]至段落[0142]中所述。藉由添加酸產生劑於頂塗層組成物中，減少了顯影後抗蝕劑圖案之間的橋接缺陷。

【0055】 根據本發明的此實施例之用於圖案化製程的抗蝕劑頂塗層組成物可更含有胺淬滅劑。胺淬滅劑的典型實例如日本未審查專利申請公開案第 2008-111103 號的段落[0146]至段落[0164]中所述。藉由添加胺淬滅劑，改善了顯影後抗蝕劑圖案的矩形性（rectangularity）。藉由並行使用酸產生劑及胺淬滅劑，降低了抗蝕劑圖案的 LWR。

【0056】 根據本發明的此實施例，界面活性劑可添加至頂塗層組成物中。界面活性劑如日本未審查專利申請公開案第 2008-111103 號的段落[0165]至段落[0166]中所述。

【0057】 添加至抗蝕劑頂塗層組成物中的界面活性劑的量相對於 100 質量份的頂塗層基礎組成物較佳為 0.0001 質量份至 10 質量

份，特別為 0.001 質量份至 5.000 質量份。

【0058】 根據本發明的此實施例之用於圖案化製程的光阻為化學增幅型正型抗蝕劑或負型抗蝕劑，且上述正型抗蝕劑需具有（舉例來說）酸不穩定基團鍵結至羧基基團的重複單元 e 及/或酸不穩定基團鍵結至羥基基團的重複單元 f，由式（7）所示（如專利文獻 6 的段落[0041]中所述）。再者，如上述公開案的段落[0038]中所述，藉由允許光阻具有酸產生基團鍵結至主鏈的重複單元而降低了邊緣粗糙度（LWR）。

【0059】 在抗蝕劑組成物中的每一聚合物的重量平均分子量（Mw）的範圍介於 1,000 至 500,000，較佳的範圍是介於 2,000 至 30,000。藉由使用分子量為 1,000 或超過 1,000 的聚合物，獲得的抗蝕劑組成物具有良好耐熱性，且藉由使用分子量為 500,000 或低於 500,000 的聚合物，獲得的抗蝕劑組成物具有良好鹼溶解度且不會造成圖案化後任何的基腳輪廓（footing profile）現象。

【0060】 用於抗蝕劑組成物中的多成分共聚合物中，太寬的分子量分佈（Mw/Mn）有時在曝光後會沉澱雜質於圖案上，或在曝光後損害圖案輪廓，這是起因於低分子量成分與高分子量成分兩者存在於共聚合物中。因此，根據在圖案規則中的小型化進展，如上所述的分子量及分子量分佈的影響傾向較大。因此，為了獲得可適用於精細圖案尺寸中的抗蝕劑組成物，被使用的多成分共聚合物的分子量分佈較佳的範圍為 1.0 至 2.0，特別是於 1.0 至 1.5 的窄分散範圍中。

【0061】 現將說明根據本發明的此實施例之用於圖案化製程的抗蝕劑頂塗層組成物。此圖案化製程包括至少下述步驟：(1) 形成光阻膜於基底上；(2) 使用本發明的抗蝕劑頂塗層組成物在光阻膜上形成抗蝕劑頂塗層；(3) 曝光抗蝕劑頂塗層；及(4) 使用顯影劑顯影。

【0062】 首先，在基底上形成光阻膜。光阻材料的實例為含有以被酸不穩定基團取代的聚甲基丙烯酸酯為基礎的共聚合物及酸產生劑。舉例來說，此薄膜可藉由旋塗方法形成。此時，為了減少在旋塗期間光阻膜組成物的分配量，較佳的是當藉由光阻用的溶劑或藉由混合光阻用的溶劑的溶液濕潤基底時，藉由旋塗來分配光阻膜組成物(參見例如日本未審查專利申請公開案第 H9-246173 號)。這種藉由旋塗的分配具有光阻膜組成物溶液可充分散佈於基底上以減少光阻膜組成物的分配量的優點。

【0063】 抗蝕劑膜的膜厚度較佳的範圍為 5 奈米至 500 奈米，更佳為 10 奈米至 300 奈米。抗蝕劑組成物的實例為其中聚合具有環狀酸不穩定基團的甲基丙烯酸酯的抗蝕劑組成物，如日本未審查專利申請公開案第 2003-149817 號所述，上述甲基丙烯酸酯的部分羰基基團被酸不穩定基團取代。另一實例為其中聚合可聚合的酸產生劑的組成物，如日本未審查專利申請公開案第 2006-178317 號所述。

【0064】 接著，藉由使用本發明的抗蝕劑頂塗層組成物在光阻膜上形成抗蝕劑頂塗層。舉例來說，這種抗蝕劑頂塗層可藉由旋塗

方法形成。在抗蝕劑頂塗層組成物的旋塗中，可使用如上述提及用於光阻膜的相同方法，因此，可在藉由溶劑濕潤光阻膜的表面後塗覆抗蝕劑頂塗層組成物。因此形成的抗蝕劑頂塗層的膜厚度較佳的範圍為 2 奈米至 200 奈米，更佳為 5 奈米至 50 奈米。為了藉由溶劑濕潤光阻膜的表面，可使用旋轉塗佈方法（rotation coating method）或蒸氣底塗方法（vapor prime method），不過較佳的是旋轉塗佈方法。關於在此製程期間所使用的溶劑，較佳的是使用（1）不會溶解光阻膜的醚溶劑或（2）由醚溶劑和烴類溶劑組成的混合溶劑。

【0065】 根據本發明的此實施例的在有機溶劑類顯影劑中的抗蝕劑頂塗層的溶解速度較佳為 3 奈米/秒或高於 3 奈米/秒，更佳為 5 奈米/秒或高於 5 奈米/秒。

【0066】 上述的抗蝕劑頂塗層在抗蝕劑膜上形成後，則於真空中曝光於範圍在 3 奈米至 15 奈米（EUV）或電子束（EB）的光，接著視須要來進行烘烤（post-exposure bake；PEB）。進行顯影，例如是在有機溶劑類顯影劑中 3 秒至 300 秒。有機溶劑類顯影劑的實例為：2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、乙酸苯酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸-3-乙氧乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳

酸丙酯、乳酸丁酯、乳酸異丁酯、乳酸戊酯、乳酸異戊酯、異丁酸-2-羥基甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸苯酯、乙酸苄酯、乙酸苯甲酯、甲酸苄酯、甲酸苯乙酯、3-苯丙酸甲酯、丙酸苄酯、苯乙酸乙酯及乙酸-2-苯乙酯。在此情況下，較佳的是藉由鹼顯影劑進行顯影以在光阻膜上形成抗蝕劑圖案，且同時移除光阻膜上的抗蝕劑頂塗層。藉此，可更便利地移除抗蝕劑頂塗層，而無需設置除了現存的裝置之外的移除裝置。

【0067】 當顯影完成，使用沖洗液體沖洗抗蝕劑頂塗層。沖洗液體應該為溶解於顯影劑中且與顯影劑混合而不溶解抗蝕劑膜的沖洗液體。較佳的沖洗液體的實例為 C3-C10 醇類、C8-C12 醚化合物、C6-C12 烷類、炔類或芳香族化合物。沖洗處理是非必需的，且顯影劑可藉由旋轉乾燥而無需沖洗。

【0068】 用於沖洗液體的 C6-C12 烷類的實例為：己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、甲基環戊烷、二甲基環戊烷、環己烷、甲基環己烷、二甲基環己烷、環庚烷、環辛烷或環壬烷。用於沖洗液體的 C6-C12 烯類的實例為：己烯、庚烯、辛烯、環己烯、甲基-環己烯、二甲基-環己烯、環庚烯及環辛烯。用於沖洗液體的 C6-C12 炔類的實例為：己炔、庚炔、辛炔及其類似物。用於沖洗液體的 C3-C10 醇類的實例為：正丙醇、異丙醇、1-丁基醇、2-丁基醇、異丁基醇、第三丁基醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、第三戊基醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-戊醇、環戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-

二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、環己醇及 1-辛醇。用於沖洗液體的 C8-C12 醚類化合物的實例為：二-正丁醚、二異丁醚、二-第二丁醚、二-正戊醚、二異戊醚、二-第二戊醚、二-第三戊醚及二-正己醚。上述沖洗液體可在與一些適合的溶劑（例如：甲苯、二甲苯、乙苯、異丙苯、第三丁基苯或均三甲苯（mesitylene））稀釋後使用。沖洗可減少抗蝕劑圖案損害，例如是抗蝕劑牆的倒塌。然而，沖洗是非必要的。省略沖洗處理可減少溶劑的使用量。

【0069】根據本發明的此實施例之用於圖案化製程的抗蝕劑頂塗層可使用在藉由使用鹼顯影劑而形成正型抗蝕劑圖案的圖案化製程中。藉由分別使用有機溶劑和鹼溶劑顯影二次以形成負型圖案和正型圖案而使解析度加倍是可能的。在此方法中，使用溶劑的順序是無相關的。

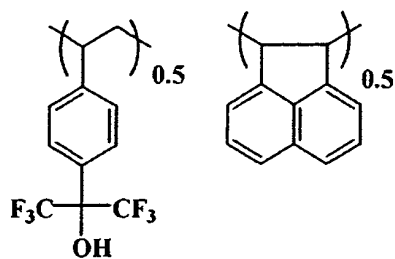
【0070】除了上述提及的處理步驟以外，可進行各種其他處理步驟，例如是蝕刻、移除抗蝕劑、清洗等。

實例及比較例

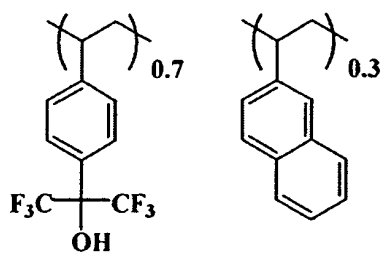
【0071】本發明將在下文中藉由展示實例及比較例來詳細說明，但本發明不限於以下實例。

【0072】下述為用於抗蝕劑頂塗層的聚合物，所述聚合物帶有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯的重複單元 p。

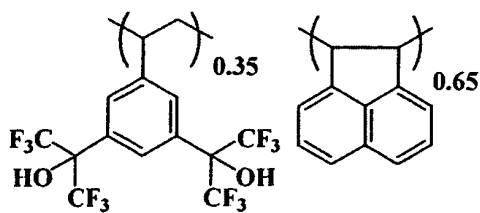
【0073】



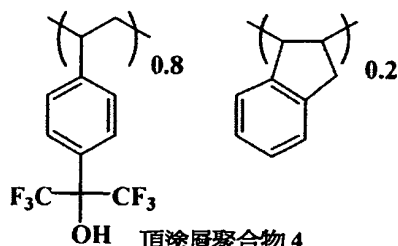
頂塗層聚合物 1
Mw7900
Mw/Mn 1.61



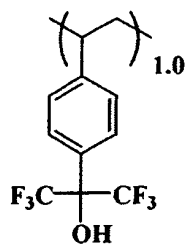
頂塗層聚合物 2
Mw8600
Mw/Mn 1.66



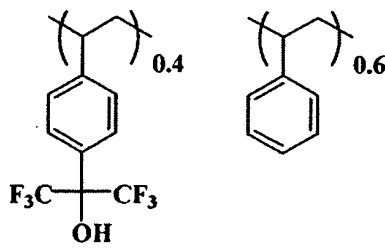
頂塗層聚合物 3
Mw7900
Mw/Mn 1.67



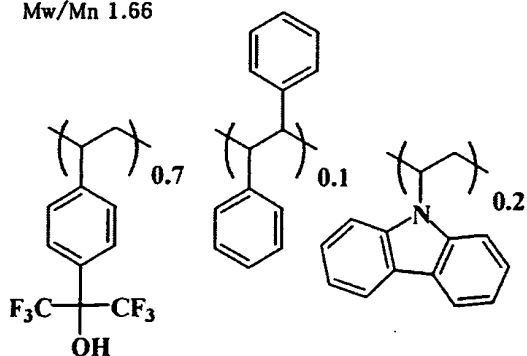
頂塗層聚合物 4
Mw6100
Mw/Mn 1.79



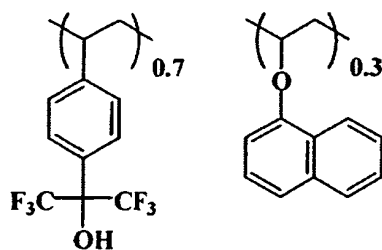
頂塗層聚合物 5
Mw7800
Mw/Mn 1.66



頂塗層聚合物 6
Mw7860
Mw/Mn 1.62

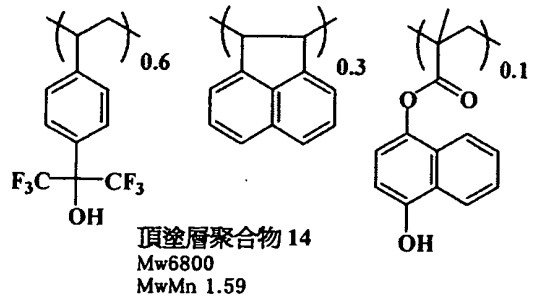
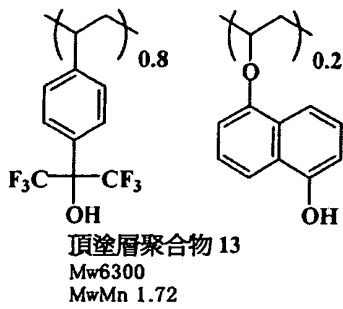
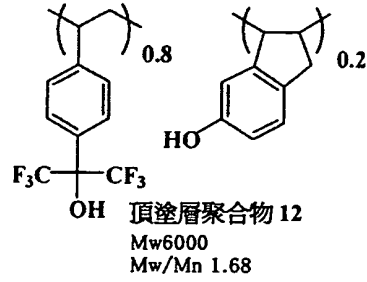
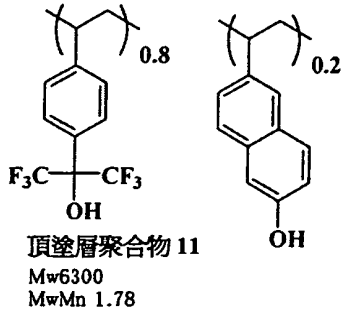
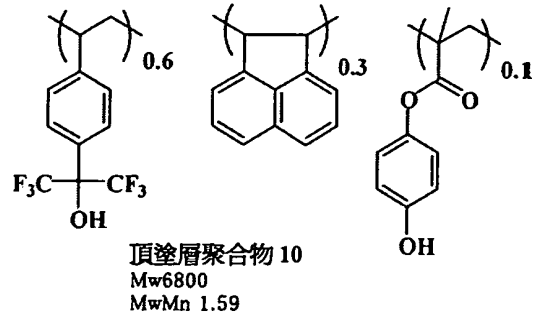
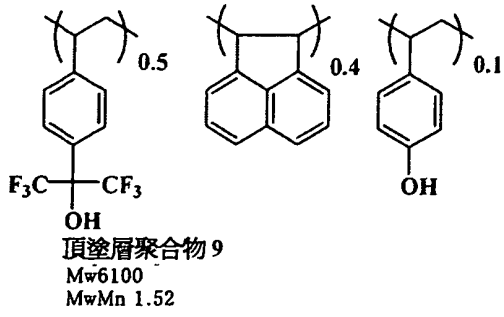


頂塗層聚合物 7
Mw7800
Mw/Mn 1.89

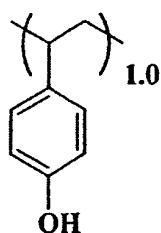


頂塗層聚合物 8
Mw8900
Mw/Mn 1.69

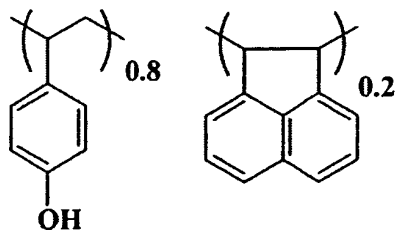
【0074】



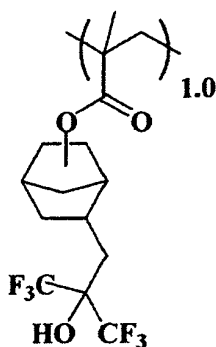
【0075】



比較性頂塗層聚合物 1
Mw8100
Mw/Mn 1.72



比較性頂塗層聚合物 2
Mw6100
Mw/Mn 1.55



比較性頂塗層聚合物 3
Mw9200
Mw/Mn 1.82

【0076】 利用表 1 和表 2 中所示的組成物製備 TC-1 至 TC-23 和比較性 TC-1 至 TC-4 的抗蝕劑頂塗層溶液，其組成物含有頂塗層聚合物、添加劑和溶劑。在比較性 TC-4 中，比較性抗蝕劑頂塗層聚合物-1 非完全溶解於 100%二異戊醚的溶劑中。

【0077】 表 1

	基材 (質量份)	添加劑 (重量份)	溶劑 (質量份)
TC-1	頂塗層聚合物 1 (10)		二異戊醚 (800)

TC-2	頂塗層聚合物 2 (10)		二-正戊醚 (800)
TC-3	頂塗層聚合物 3 (10)		二異戊醚 (150) 正庚烷 (100) 癸烷 (500)
TC-4	頂塗層聚合物 4 (10)		二丁基醚 (200) 均三甲苯 (600) 甲基環己烷 (50)
TC-5	頂塗層聚合物 5 (10)		二己基醚 (200) 第三丁基苯 (500) 3-甲基己烷 (100)
TC-6	頂塗層聚合物 6 (10)		二異戊醚 (300) 二環戊二烯 (300)
TC-7	頂塗層聚合物 7 (10)		二異戊醚 (300) 四氫二環戊二烯 (200) 辛烷 (100)
TC-8	頂塗層聚合物 8 (10)		二異戊醚 (300) 四氫二環戊二烯 (200) 辛烷 (100)
TC-9	頂塗層聚合物 9 (10)		二異戊醚 (800)
TC-10	頂塗層聚合物 10 (10)		二異戊醚 (800)
TC-11	頂塗層聚合物 11		二異戊醚 (800)

	(10)		
TC-12	頂塗層聚合物 12 (10)		二異戊醚 (150) 癸烷 (550)
TC-13	頂塗層聚合物 13 (10)		二異戊醚 (800)
TC-14	頂塗層聚合物 14 (10)		二異戊醚 (800)
TC-15	頂塗層聚合物 1 (10)		二異戊醚 (300) 1,4-二甲基環己烷 (300)
TC-16	頂塗層聚合物 1 (10)		二異戊醚 (300) 3,4-二甲基-1-己烯 (300)
TC-17	頂塗層聚合物 1 (10)		二異戊醚 (200) 2-壬炔 (400)
TC-18	頂塗層聚合物 1 (10)	三-正辛胺 (tri-n-octylamine) (0.01)	二異戊醚 (200) 異丁基環己烷 (400)
TC-19	頂塗層聚合物 1 (10)	1-氨基芘 (1-aminopyrene) (0.01)	二異戊醚 (300) 蒞烯(300)
TC-20	頂塗層聚合物 1 (10)		二異戊醚 (300) 蒞品烯 (300)
TC-21	頂塗層聚合物 1 (10)		二異戊醚 (300) 2,2,4-三甲基戊烷 (100) 環十二烷 (200)

TC-22	頂塗層聚合物 1 (10)		二異戊醚 (300) 丁基環己烷 (300)
TC-23	頂塗層聚合物 1 (10)		二異戊醚 (300) 環十二烷 (300)

【0078】 表 2

	基材 (質量份)	添加劑 (重量份)	溶劑 (質量份)
比較性 TC-1	比較性頂塗層聚合物 1 (10)		4-甲基-2-戊醇 (700)
比較性 TC-2	比較性頂塗層聚合物 2 (10)		4-甲基-2-戊醇 (400) 二異戊醚 (300)
比較性 TC-3	比較性頂塗層聚合物 3 (10)		二異戊醚 (550)
比較性 TC-4	比較性頂塗層聚合物 1 (10)		二異戊醚 (550)

【0079】 TC-1 至 TC-23 和比較性 TC-1 至 TC-3 的抗蝕劑頂塗層溶液中的每一者是藉由旋塗塗覆於矽基底上，且接著在攝氏 100 度烘烤 60 秒，以獲得各具有 20 奈米膜厚度的抗蝕劑頂塗層（TC-1 至 TC-23 和比較性 TC-1 至 TC-3）。接著藉由前述方法，將具有抗蝕劑頂塗層形成於上的矽基底於乙酸正丁酯溶液中顯影 30 秒，且接著測量顯影後抗蝕劑頂塗層的膜厚度。其結果如以下表 3 中所

示。可以確認的是，抗蝕劑頂塗層在顯影後完全地溶解。

【0080】 表 3

抗蝕劑頂塗層	顯影後的膜厚度 (奈米)
TC-1	0
TC-2	0
TC-3	0
TC-4	0
TC-5	0
TC-6	0
TC-7	0
TC-8	0
TC-9	0
TC-10	0
TC-11	0
TC-12	0
TC-13	0
TC-14	0
TC-15	0
TC-16	0
TC-17	0
TC-18	0
TC-19	0
TC-20	0

TC-21	0
TC-22	0
TC-23	0
比較性 TC-1	0
比較性 TC-2	0
比較性 TC-3	0

【0081】 TC-1 的抗蝕劑頂塗層的溶解速度是使用由微影科技日本公司（Litho Tech Japan Corporation）製造的 RDA-800 來量測，所述抗蝕劑頂塗層是形成於矽基底上並具有 20 奈米膜厚度，且浸泡於乙酸正丁酯溶液中。溶解速度為 67 奈米/秒。

【0082】 EUV 曝光評估

用於評估 EUV 曝光評估的光阻組成物為 EUV 抗蝕劑 SEVR-B1，其是由信越化學工業株式會社（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd）製造。將上述抗蝕劑組成物塗覆於具有 300 毫米直徑以及藉由在攝氏 200 度下烘烤而預處理的矽晶圓上，接著用六甲基二矽氮烷（HDMS）進行蒸氣底塗（vapor prime），再接著於溫度為攝氏 105 度下烘烤 60 秒，以形成具有 60 奈米膜厚度的抗蝕劑膜。然後，塗覆抗蝕劑頂塗層溶液於抗蝕劑膜上，上述抗蝕劑膜接著於溫度為攝氏 100 度下烘烤 60 秒，以獲得具有 20 奈米膜厚度的抗蝕劑頂塗層。藉由使用由 ASML 製造的 EUV 掃描器 NXE 3100（在正常照明下，NA 為 0.25 且 δ 為 0.8）將整個晶圓曝光，曝光

的光已經調節至使得一次發射具有 26 毫米×33 毫米尺寸且 34 奈米線空間圖案 (line-and-space pattern) 為 1:1 的曝光量，且接著在攝氏 95 度的溫度下烘烤 (PEB) 60 秒，接著於乙酸正丁酯溶液中顯影 30 秒。藉由使用長度量測 SEM 在一次發射內的 50 個點處來量測線空間圖案的寬度，且計算每一實例和比較例的上述發射內的最大寬度與最小寬度之間的差。在此情況下，OOB 光的影響愈大，一次發射內的最大寬度與最小寬度之間的差愈大。在此同時，量測每一實例和比較例的上述發射中心處的邊緣粗糙度 (LWR)。

【0083】 表 4

	抗蝕劑名稱	抗蝕劑頂塗層	靈敏度 (毫焦/平方公分)	LWR (奈米)	一次發射內之線寬的最大差 (奈米)
實例 1	SEVR-B1	TC-1	20.3	5.28	1.79
實例 2	SEVR-B1	TC-2	19.4	5.21	1.80
實例 3	SEVR-B1	TC-3	24.4	5.21	1.71
實例 4	SEVR-B1	TC-4	19.8	5.20	1.72
實例 5	SEVR-B1	TC-5	23.6	5.28	1.80
實例 6	SEVR-B1	TC-6	19.0	5.29	1.80
實例 7	SEVR-B1	TC-7	19.6	5.21	1.81
實例 8	SEVR-B1	TC-8	20.5	5.21	1.79
實例 9	SEVR-B1	TC-9	20.2	5.28	1.80
實例 10	SEVR-B1	TC-10	20.4	5.26	1.78
實例 11	SEVR-B1	TC-11	19.8	5.11	1.73

實例 12	SEVR-B1	TC-12	19.3	5.19	1.71
實例 13	SEVR-B1	TC-13	19.3	5.21	1.76
實例 14	SEVR-B1	TC-14	19.3	5.27	1.73
實例 15	SEVR-B1	TC-15	19.3	5.26	1.78
實例 16	SEVR-B1	TC-16	19.3	5.23	1.78
實例 17	SEVR-B1	TC-17	19.3	5.22	1.78
實例 18	SEVR-B1	TC-18	22.3	5.10	1.76
實例 19	SEVR-B1	TC-19	21.3	5.12	1.81
實例 20	SEVR-B1	TC-20	19.3	5.16	1.79
實例 21	SEVR-B1	TC-21	19.3	5.18	1.73
實例 22	SEVR-B1	TC-22	19.3	5.21	1.75
實例 23	SEVR-B1	TC-23	19.3	5.20	1.78
比較例 1	SEVR-B1	比較性 TC-1	18.5	5.65	1.89
比較例 2	SEVR-B1	比較性 TC-2	17.8	5.58	1.81
比較例 3	SEVR-B1	比較性 TC-3	24.5	5.30	2.17
比較例 4	SEVR-B1		19.0	5.42	1.94

【0084】 影響

本發明的抗蝕劑頂塗層使用對抗蝕劑膜造成極小損害的戊醚溶劑，藉此改善了 LWR，且一次發射內的最大寬度與最小寬度之間的差可變小。為了溶解戊醚溶劑，需要含有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯的重複單元的聚合化合物。藉由本發明的圖案化製程獲得的圖案相較於比較性 TC-1 和 TC-2 具有較小的邊

緣粗糙度。比較性 TC-3 不具有芳香族基團，導致其遮蔽 OOB 光的能力低，且一次發射內的最大寬度與最小寬度之間的差變大。

【0085】雖然本發明已描述所述較佳的參考實施例，但應理解的是本發明並不受限於上述揭露的實施例，更確切的說，相反地，本發明傾向包含不同的改變而不違背其技術範疇。

【符號說明】

【0086】

無。

發明摘要

※ 申請案號：104105010

※ 申請日：104.2.13

※ IPC 分類：G03F

7/11 (2006.01)

7/32 (2006.01)

7/038 (2006.01)

7/039 (2006.01)

7/20 (2006.01)

【發明名稱】

圖案化製程

PATTERNING PROCESS

【中文】

本發明提供一種圖案化製程，其藉由使用有機溶劑顯影形成負型圖案，使用抗蝕劑頂塗層組成物不僅減少抗蝕劑膜上來自環境的影響及有效率地遮蔽 OOB 光，而且減少抗蝕劑圖案的膜損失及圖案之間的橋接、增強抗蝕劑膜的靈敏度及抑制自抗蝕劑散發的出氣。所述圖案化製程包括步驟：在基底上形成的光阻膜上形成抗蝕劑頂塗層，抗蝕劑頂塗層使用作為頂部基礎材料的聚合物，其帶有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯的重複單元 p ，其中 m 為 1 或 2，且 $0 < p \leq 1.0$ ；使用電子束或具有 3 奈米至 15 奈米波長的 EUV 光進行 EUV 曝光；以及藉由使用有機溶劑類顯影劑顯影，以形成負型圖案。

【英文】

There is provided a patterning process that forms a negative pattern by developing using an organic solvent, using a resist top coat composition that not only reduces the effect from the

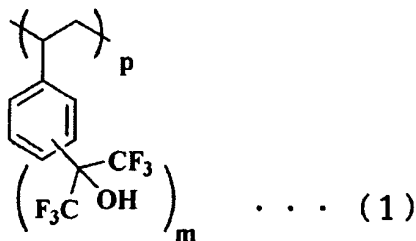
environment on a resist film and effectively blocks OOB light, but also reduces the film loss of a resist pattern and the bridging between patterns, enhances the sensitivity of the resist film, and suppresses the emission of an outgas from the resist film. The patterning process includes the steps of forming a resist top coat on a photoresist film formed on a substrate, with the resist top coat using as a top base material a polymer having a repeating unit p of styrene having a 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol group, in which m is 1 or 2, and p is $0 < p \leq 1.0$; performing EUV exposure using an electron beam or EUV light having a wavelength of 3 nm to 15 nm; and forming a negative pattern by developing using an organic-solvent-based developer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



為第 104105010 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期：105 年 1 月 22 日

申請專利範圍

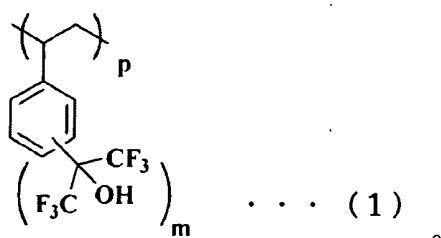
105年1月22日 修正 劃線 頁(本)

1. 一種圖案化製程，包括：

藉由使用含有聚合物的抗蝕劑頂塗層組成物在基底上的光阻膜上形成抗蝕劑頂塗層，所述聚合物具有由以下通式（1）所表示的帶有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯的重複單元 p，其中 m 為 1 或 2，且 $0 < p \leq 1.0$ ，且所述聚合物溶解於醚溶劑中，其中所述醚溶劑選自由二異丙醚、二異丁醚、二異戊醚、二-正戊醚、甲基環戊醚、甲基環己醚、二-正丁醚、二-第二丁醚、二-第二戊醚、二-第三戊醚、二-正己醚及其混合物所組成的族群中；

將所形成的所述抗蝕劑頂塗層暴露於電子束或具有 3 奈米至 15 奈米波長的極紫外線光；以及

藉由使用有機溶劑類顯影劑顯影經曝光的所述抗蝕劑頂塗層，以形成負型圖案

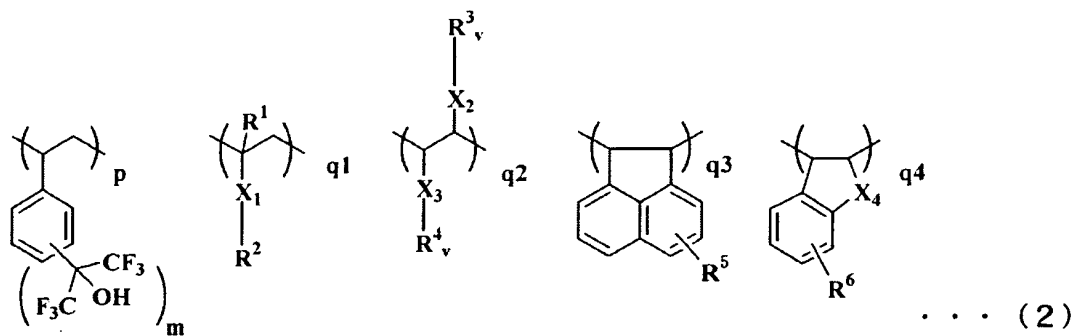


2. 如申請專利範圍第 1 項所述的圖案化製程，其中所述抗蝕劑頂塗層組成物含有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基團的苯乙烯的重複單元 p 與由以下通式（2）中所表示的選自重複單元 q1 至 q4 的一個或多個重複單元共聚合的聚合物，其中 R¹ 為氫或甲基；X₁ 為單鍵、-C(=O)-O-、-O-或-N=；X₂ 和 X₃ 為伸苯基或伸萘基；

為第 104105010 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期：105 年 1 月 22 日

X_4 為亞甲基、氧或硫； R^2 為 C6-C20-烯丙基或 C2-C6-烯基； R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自獨立為氫、羥基、直鏈、分支鏈或環狀 C1-C10-烷基、C2-C6-烯基、C6-C10-烯丙基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、氨基或鹵素；所述烯丙基可由羥基、直鏈、分支鏈或環狀 C1-C10-烷基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、氨基或鹵素取代； v 為 1 或 2；且 $0 < p \leq 1.0$ 、 $0 \leq q_1 < 1.0$ 、 $0 \leq q_2 < 1.0$ 、 $0 \leq q_3 < 1.0$ 、 $0 \leq q_4 < 1.0$ 以及 $0 \leq q_1 + q_2 + q_3 + q_4 < 1.0$ 。



3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的圖案化製程，其中所述抗蝕劑頂塗層組成物可溶於所述有機溶劑類顯影劑。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述的圖案化製程，其中所述有機溶劑類顯影劑選自由 2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、乙酸苯酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸-3-乙氧乙酯、乳酸甲酯、乳

為第 104105010 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期：105 年 1 月 22 日

酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、乳酸異丁酯、乳酸戊酯、乳酸異戊酯、異丁酸-2-羥基甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸苯酯、乙酸苄酯、乙酸苯甲酯、甲酸苄酯、甲酸苯乙酯、3-苯丙酸甲酯、丙酸苄酯、苯乙酸乙酯、乙酸-2-苯乙酯及其混合物所組成的族群中。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述的圖案化製程，其中所述聚合物除溶解於所述醚溶劑以外亦溶解於 C7-C12 烴類溶劑。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述的圖案化製程，其中所述 C7-C12 烴類溶劑在 1 大氣壓下具有的沸點範圍介於攝氏 85 度至攝氏 250 度。

7. 如申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述的圖案化製程，其中所述 C7-C12 烴類溶劑選自由正庚烷、異庚烷、3-甲基己烷、2,3-二甲基-戊烷、3-乙基-戊烷、1,6-庚二烯、5-甲基-1-己炔、降莖烷、降莖烯、二環戊二烯、1-甲基-1,4-環己二烯、1-庚炔、2-庚炔、環庚烷、環庚烯、1,3-二甲基-環戊烷、乙基環戊烷、甲基環己烷、1-甲基-1-環己烯、3-甲基-1-環己烯、亞甲基環己烷、4-甲基-1-環己烯、2-甲基-1-己烯、2-甲基-2-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、正辛烷、2,2-二甲基-己烷、2,3-二甲基-己烷、2,4-二甲基-己烷、2,5-二甲基-己烷、3,3-二甲基-己烷、3,4-二甲基-己烷、3-乙基-2-甲基-戊烷、3-乙基-3-甲基-戊烷、2-甲基-庚烷、3-甲基-庚烷、4-甲基-庚烷、2,2,3-三甲基-戊烷、2,2,4-三甲基-戊烷、環辛烷、環辛烯、1,2-二甲基-環己烷、1,3-二甲基-環己烷、1,4-二甲基-環己

為第 104105010 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期：105 年 1 月 22 日

烷、乙基-環己烷、乙烯基-環己烷、異丙基-環戊烷、2,2-二甲基-3-己烯、2,4-二甲基-1-己烯、2,5-二甲基-1-己烯、2,5-二甲基-2-己烯、3,3-二甲基-1-己烯、3,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、2-乙基-1-己烯、2-甲基-1-庚烯、1-辛烯、2-辛烯、3-辛烯、4-辛烯、1,7-辛二烯、1-辛炔、2-辛炔、3-辛炔、4-辛炔、正壬烷、2,3-二甲基-庚烷、2,4-二甲基-庚烷、2,5-二甲基-庚烷、3,3-二甲基-庚烷、3,4-二甲基-庚烷、3,5-二甲基-庚烷、4-乙基-庚烷、2-甲基-辛烷、3-甲基-辛烷、4-甲基-辛烷、2,2,4,4-四甲基-戊烷、2,2,4-三甲基-己烷、2,2,5-三甲基-己烷、2,2-二甲基-3-庚烯、2,3-二甲基-3-庚烯、2,4-二甲基-1-庚烯、2,6-二甲基-1-庚烯、2,6-二甲基-3-庚烯、3,5-二甲基-3-庚烯、2,4,4-三甲基-1-己烯、3,5,5-三甲基-1-己烯、1-乙基-2-甲基-環己烷、1-乙基-3-甲基-環己烷、1-乙基-4-甲基-環己烷、丙基-環己烷、異丙基-環己烷、1,1,3-三甲基-環己烷、1,1,4-三甲基-環己烷、1,2,3-三甲基-環己烷、1,2,4-三甲基-環己烷、1,3,5-三甲基-環己烷、烯丙基-環己烷、八氫茚、1,8-壬二烯、1-壬炔、2-壬炔、3-壬炔、4-壬炔、1-壬烯、2-壬烯、3-壬烯、4-壬烯、正癸烷、3,3-二甲基-辛烷、3,5-二甲基-辛烷、4,4-二甲基-辛烷、3-乙基-3-甲基-庚烷、2-甲基-壬烷、3-甲基-壬烷、4-甲基-壬烷、第三丁基-環己烷、丁基環己烷、異丁基-環己烷、4-異丙基-1-甲基-環己烷、戊基環戊烷、1,1,3,5-四甲基-環己烷、環十二烷、1-癸烯、2-癸烯、3-癸烯、4-癸烯、5-癸烯、1,9-癸二烯、十氫-萘、1-癸炔、2-癸炔、3-癸炔、4-癸炔、5-癸炔、1,5,9-癸三烯、2,6-二甲基-2,4,6-

為第 104105010 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期：105 年 1 月 22 日

辛三烯、檸檬烯、月桂烯、1,2,3,4,5-五甲基環戊二烯、 α -水芹烯、蒾烯、萜品烯、四氫二環戊二烯、5,6-二氫-環戊二烯、二環戊二烯、1,4-癸二炔、1,5-癸二炔、1,9-癸二炔、2,8-癸二炔、4,6-癸二炔、正十一烷、戊基-環己烷、1-十一烯、1,10-十一二烯、1-十一炔、3-十一炔、5-十一炔、三環[6.2.1.0^{2,7}]十一碳-4-烯、正十二烷、2-甲基-十一烷、3-甲基-十一烷、4-甲基-十一烷、5-甲基-十一烷、2,2,4,6,6-五-甲基-庚烷、1,3-二甲基-金剛烷、1-乙基-金剛烷、1,5,9-環十二碳三烯、甲苯、二甲苯、異丙苯、1,2,3-三甲基-苯、1,2,4-三甲基-苯、1,3,5-三甲基-苯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丁基-苯、第二丁基-苯、異丁基-苯、異丙基-甲苯、二乙基-苯、2-乙基-對-二甲苯、2-丙基-甲苯、3-丙基-甲苯、4-丙基-甲苯、1,2,3,5-四甲基甲苯、1,2,4,5-四甲基甲苯、四氫萘、4-苯基-1-丁烯、第三戊基苯、戊苯、2-第三丁基-甲苯、3-第三丁基-甲苯、4-第三丁基-甲苯、5-異丙基-間-二甲苯、新戊基苯、3-甲基-乙苯、第三丁基-3-乙苯、4-第三丁基-鄰-二甲苯、5-第三丁基-間-二甲苯、第三丁基-對-二甲苯、1,2-二異丙基-苯、1,3-二異丙基-苯、1,4-二異丙基-苯、二丙基-苯、3,9-十二烷二炔、五甲基苯、六甲基苯、己基-苯、1,3,5-三乙基-苯、1,2,4-三乙基-環己烷及其混合物所組成的族群中。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述的圖案化製程，其中顯影經曝光的所述抗蝕劑頂塗層的步驟同時包含顯影所述光阻膜及移除所述抗蝕劑頂塗層。

environment on a resist film and effectively blocks OOB light, but also reduces the film loss of a resist pattern and the bridging between patterns, enhances the sensitivity of the resist film, and suppresses the emission of an outgas from the resist film. The patterning process includes the steps of forming a resist top coat on a photoresist film formed on a substrate, with the resist top coat using as a top base material a polymer having a repeating unit p of styrene having a 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol group, in which m is 1 or 2, and p is $0 < p \leq 1.0$; performing EUV exposure using an electron beam or EUV light having a wavelength of 3 nm to 15 nm; and forming a negative pattern by developing using an organic-solvent-based developer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

