



(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 I459158 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 01 日

(21) 申請案號：098139097

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 18 日

(51) Int. Cl. : G03F7/26 (2006.01)

C08L101/02 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

(30) 優先權：2008/11/19 美國

61/199,696

(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

(72) 發明人：王大洋 WANG, DEYAN (US)；斯曼達 查理斯 R SZMANDA, CHARLES R.

(US)；巴克雷 喬治 G BARCLAY, GEORGE G. (GB)；徐承柏 XU, CHENG-BAI

(US)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

(56) 參考文獻：

WO 2008/021291A2

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 33 頁

(54) 名稱

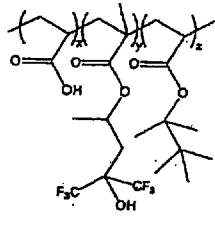
包含嵌段共聚物之組成物及光微影方法

COMPOSITIONS COMPRISING BLOCK COPOLYMER AND PROCESSES FOR PHOTOLITHOGRAPHY

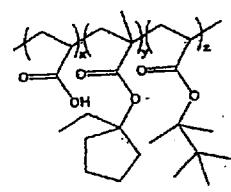
(57) 摘要

本發明係提供新光阻組成物，其係有用於浸沒微影。本發明之較佳之光阻組成物係包含一種或多種嵌段共聚物。本發明之尤其較佳之光阻能於浸沒微影方法期間顯現降低之阻劑材料向接觸該阻劑層之浸沒流體中的浸析(leaching)。

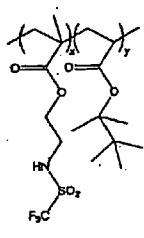
New photoresist compositions are provided that are useful for immersion lithography. Preferred photoresist compositions of the invention comprise one or more block copolymers. Particularly preferred photoresists of the invention can exhibit reduced leaching of resist materials into an immersion fluid contacting the resist layer during immersion lithography processing.



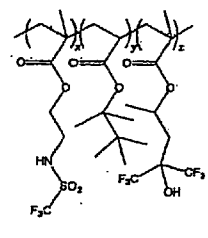
xyxyxyy/zzzzzz 二嵌段
 • xy嵌段為無規



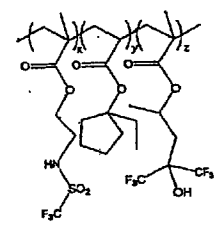
xyxyxyy/zzzzzz 二嵌段
 • xy嵌段為無規



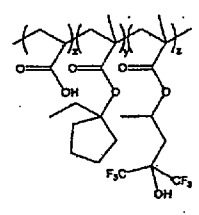
xxxx/yyyyy 二嵌段



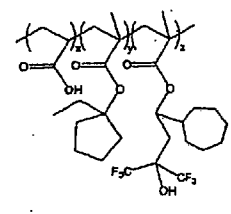
xxxx/zzzyzyzy 二嵌段
 • yz嵌段為無規



xxxx/zzzyzyzy 二嵌段
 • yz嵌段為無規



xyxyxyy/zzzzzz 二嵌段
 • xy嵌段為無規



xyxyxyy/zzzzzz 二嵌段
 • xy嵌段為無規

公 告 本

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：98139097

G03F7/26 (2006.01)

※ 申請日：98.11.18

※ IPC 分類：

G03F7/26 (2006.01)

G03F7/26 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

包含嵌段共聚物之組成物及光微影方法

COMPOSITIONS COMPRISING BLOCK COPOLYMER AND
PROCESSES FOR PHOTOLITHOGRAPHY

二、中文發明摘要：

● 本發明係提供新光阻組成物，其係有用於浸沒微影。本發明之較佳之光阻組成物係包含一種或多種嵌段共聚物。本發明之尤其較佳之光阻能於浸沒微影方法期間顯現降低之阻劑材料向接觸該阻劑層之浸沒流體中的浸析(leaching)。

三、英文發明摘要：

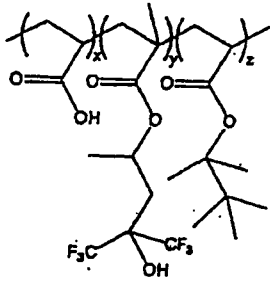
● New photoresist compositions are provided that are useful for immersion lithography. Preferred photoresist compositions of the invention comprise one or more block copolymers. Particularly preferred photoresists of the invention can exhibit reduced leaching of resist materials into an immersion fluid contacting the resist layer during immersion lithography processing.

四、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

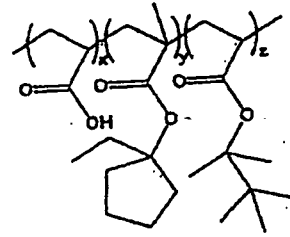
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



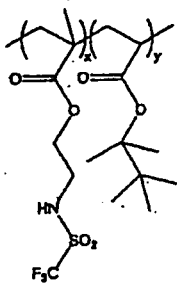
xyxyxy/zzzzz 二嵌段

• xy嵌段為無規

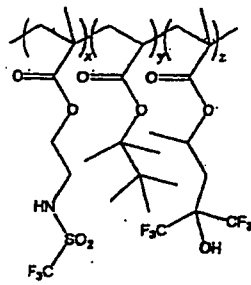


xyxyxy/zzzzz 二嵌段

• xy嵌段為無規

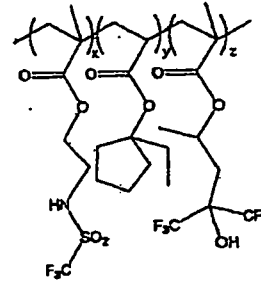


xxxx/yyyy 二嵌段



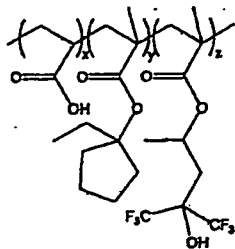
xxxx/zzzyzyzy 二嵌段

• yz嵌段為無規



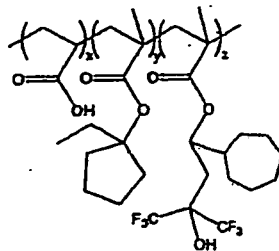
xxxx/zzzyzyzy 二嵌段

• yz嵌段為無規



xyxyxy/zzzzz 二嵌段

• xy嵌段為無規



xyxyxy/zzzzz 二嵌段

• xy嵌段為無規

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於新光阻組成物，其尤其有用於浸沒微影方法。本發明之較佳之光阻組成物係包含一種或多種嵌段共聚物。較佳之嵌段共聚物可為與該阻劑之樹脂成份實質上不可相混合。本發明之尤其較佳之光阻能於使用鹼性水溶液顯影之後顯現減少的缺陷。

【先前技術】

光阻係用於將圖案轉移至基板之光敏膜。光阻之塗層係形成於基板上，且該光阻層隨後經由光罩曝光於活化輻射源。該光罩係具有對活化輻射不透明之區域及對活化輻射透明之其他區域。曝光於活化輻射係提供該光阻塗層之光誘導化學轉換，以藉此將該光罩之圖案轉移至塗佈該光阻之基板。曝光之後，將該光阻顯影以提供允許選擇性加工基板的浮雕圖像。參見美國專利申請公開案第 2006/0246373 號。

半導體工業之成長藉由莫耳定律 (Moore's law) 驅動，該定律指出 IC 裝置之複雜性平均每兩年即增加一倍。此必然需要微影地轉移具有不斷減小之特徵尺寸的圖案及結構。

儘管目前可獲得之光阻係有用於多種應用，目前之阻劑亦可顯現重大缺點，尤其於高效能應用如高解析度之 0.25 微米以下，甚至 0.1 微米以下特徵之形成中尤甚。

【發明內容】

我們現在提供新光阻組成物及方法。光阻組成物包含一種或多種嵌段共聚物。

更特別地，本發明之較佳之光阻可包含：

(i) 一種或多種樹脂，

(ii) 光活性成份，其可適宜地包含一種或多種光酸產生劑(photoacid generator)化合物，以及

(iii) 一種或多種嵌段共聚物。該一種或多種嵌段共聚物較佳地係與該一種或多種樹脂實質上不可相混合。

較佳之嵌段共聚物係包含至少兩個域(domain)或嵌段(1)及(2)：

(1) 顯影劑溶解之嵌段，其係包含顯影劑可溶解部份如光酸不穩定基團(photoacid-labile groups)(如光酸敏感基團或縮醛基團)或其他顯影劑溶解之基團如羧基(-COOH)、氟醇類如 $-C(OH)(CF_3)_2$ 、或視需要經取代之磺醯胺；

(2) 疏水嵌段，其係包含意欲為疏水基團之重複單元，如包括分支鏈烷基(如視需要經取代之分支鏈 C_{4-25} 烷基)之較長鏈之烷基(如視需要經取代之 C_{4-25} 烷基)，如經聚合之丙烯酸 2, 3, 3-三甲基丁基。

【實施方式】

較佳之嵌段共聚物除了(1)及(2)外，可包含另外之嵌段或域，即該共聚物可係三嵌段、四嵌段或其他較高等級之多嵌段聚合物。至少對於某些應用，雙嵌段聚合物(總計 2 個域或嵌段)將係適宜者。因此，本文所引用之嵌段共聚

物係包括該等包含 2、3、4 或更多不同之嵌段或域之聚合物。應理解，本文所指稱之術語“嵌段”聚合物或共聚物係表示包含藉由不同化學結構或組成物之一個或多個區段(section)分隔之第一化學結構之一個或多個區段。

本發明之光阻之嵌段共聚物之每一嵌段或域之尺寸或分子量可於相當大範圍內變化。至少對於某些應用，共聚物之每一嵌段可具有至少為 50 或 100，更佳至少約 200、300、400、500、600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900 或 2000 之 Mw。嵌段共聚物之每一嵌段可具有不同之分子量或大約相等(如於約 1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、15%、20%或 25%內)之分子量。

於組成物中，嵌段共聚物之每一嵌段可變化。舉例而言，適宜者係基本上(如至少 70、80、90、95 或 98 重量%)由單一重複單元組成之嵌段。亦適宜者係 2、3、4、5 或更多不同之經聚合單體的交替或無規聚合物單元之嵌段。

用於本發明光阻中之嵌段共聚物可含有各種部份，包括如氟化基團如氟烷基，包括氟(C₁₋₂₅烷基)，包括全氟(C₁₋₂₅烷基)如 F₃C-及 F₃CF₂C-；氟醇類如氟(C₁₋₂₅醇類)，包括(F₃C)₂C(OH)-；磺醯胺類，包括氟化磺醯胺；延伸之烷基如包括分支鏈烷基(如第三烷基)之 C₄₋₂₀ 烷基；以及經 Si 取代之基團如 Si(C₁₋₂₀烷基)；雜(N、O 或 S)取代之碳環芳基單元，尤其是雜(N、O 或 S)取代之多環碳環芳基單元如羥基萘基。包含經聚合之丙烯酸酯基(包含含有光酸敏及/

[S]

或氟化部份之丙烯酸酯基)之嵌段聚合物亦較佳。

本發明尤其較佳之光阻能顯現相關於自該光阻組成物形成之阻劑浮雕圖像之減少的缺陷。於某些方面，界於所形成之阻劑浮雕圖像之線之間的微橋能被最小化或避免。

如本文所指稱者，與該一種或多種光阻樹脂實質上不可相混合之一種或多種嵌段共聚物可以是加至光阻導致鹼性水溶液顯影時之減少的缺陷之任意嵌段共聚物。

用於本發明光阻之適宜之嵌段共聚物(包括實質上不可相混合之嵌段共聚物)係包含矽及/或氟取代物之組成物。

用於本發明嵌段共聚物(其可以是實質上不可相混合之材料)較佳亦可視需要經取代之磺醯胺基，包括諸如 $RS(=O)(X)NR'_2$ 之基，其中 R 係非氫取代基，尤其是 -OH(以提供 $-SO_3H$)；視需要經取代之 C_{1-20} 烷基；以及拉電子基如鹵素特別是氟或鹵烷基如氟烷基如 F_3C- 。於式 $RS(=O)(X)NR'_2$ 中，X 係間隔基(如化學鍵或 1 至 8 碳鍵聯)，且每一個 R' 係獨立為氫或非氫取代基如視需要經取代之 C_{1-20} 烷基，包括上揭之定義用於 R 之基。此等磺醯胺基可適宜地存在於烷基鍵聯(如 C_{1-12} 烷基)、經聚合物之丙烯酸酯基或其他部份。

因此，應理解本文所稱之“磺醯胺”係包括其中磺醯基(SO_2)部份係直接鍵聯(如式 $RS(=O)(X)NR'_2$ 中之 X 為化學鍵)至氮者，以及其中磺醯基(SO_2)部份係藉由 1 個、2

個、3 個或更多個原子(如碳原子，如式 $RS(=O)(X)NR'_2$ 中之 X 為 $(-CH_2)_{1-3}$)與該磺醯胺基之氮原子間隔開來。

於本發明之某些方面，較佳係包含具有磺醯胺基之材料的光阻組成物，其中，磺醯基(SO_2)部份係藉由 1 個、2 個、3 個或更多個非氮原子與該磺醯胺部份最鄰近之氮分隔開來。

用於本發明光阻之另外較佳嵌段共聚物(其可係實質上不可相混合之材料)亦可包含羧基($-COOH$)，如可存在於烷基如 $-(CH_2)_nCOOH$ ，其中 n 適宜地自 1 至 20，或經聚合之酸性丙烯酸酯基如可係藉由丙烯酸或甲基丙烯酸之聚合所提供者，或藉由 $(CH_3)_n(CH_m=CH_2)C(=O)O(CH_2)_pCOOH$ 基所提供者，其中 n 係 0 或 1， m 係 2 或 3， p 係 1 至 12 之整數。

用於本發明光阻之又較佳嵌段共聚物(其可係實質上不可相混合之材料)亦可包含雜取代之碳環芳基單元，尤其是經含氧部份或含硫部份如羥基取代之碳環芳基單元，如多環經取代之碳環芳基單元如羥基萘基。

亦較佳係彼等包含光酸不穩定基如光酸敏酯或縮醛基之嵌段共聚物(包括實質上不可相混合之嵌段共聚物)，該光酸不穩定基係包括用於化學放大光阻之樹脂成份之本文所揭示之基。

用於本發明光阻之實質上不可相混合之嵌段聚合物較佳亦溶解於用以配製該光阻組成物之相同有機溶劑。

用於本發明光阻之實質上不可相混合之嵌段共聚物(包括實質上不可相混合之嵌段共聚物)尤其較佳亦具有比

[5]

該光阻之樹脂成份的一種或多種樹脂更低之表面能及/或更小之流體動力體積，或該聚合物之至少一個或多個不同的嵌段具有此比該光阻之樹脂成份的一種或多種樹脂更低之表面能及/或更小之流體動力體積。該更低之表面能可促使該嵌段聚合物向經施加光阻塗層之頂部或上部偏析或遷移。此外，相對較小之流體動力體積亦可係較佳者，蓋因其能促使該嵌段聚合物向經施加光阻塗層之上部區域有效遷移(更高擴散係數)。

用於本發明光阻之嵌段聚合物較佳亦可溶解於光阻顯影劑組成物(如 0.26 N 鹼性水溶液如 0.26 N 四甲基氫氧化銨水溶液顯影劑)。因此，該實質上不可相混合之材料除了包括上揭之光酸不穩定基之外，可包括其他可溶於鹼水溶液之基如羥基、氟醇(如 $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$)、羧基等。

用於本發明光阻之適宜的嵌段聚合物亦可係顆粒形式。此等顆粒可包括以個別顆粒聚合之嵌段聚合物，即為分開且不同之聚合物顆粒。此等聚合物顆粒典型係具有一個或多個不同於線性或梯形聚合物如線性或梯形矽聚合物之特徵。舉例而言，此等聚合物顆粒可具有設定之尺寸及低分子量分佈。更特別地，於較佳方面，可於本發明之光阻中採用複數種之具有平均顆粒尺寸(直徑)為約 5 至 3,000 埃，更佳約 5 至 2,000 埃，再更佳約 5 至 1,000 埃，又更佳約 10 至 500 埃，甚至更佳約 10 至 50 或 200 埃之聚合物顆粒。對於多數應用，尤其較佳之顆粒係具有小於約 200 或 100 埃之平均顆粒尺寸。



用於本發明光阻之另外適宜之嵌段聚合物可具有 Si 成份，包括倍半矽氧烷材料、具有 SiO₂ 基之材料等。

本發明之微影系統之較佳成像波長係包括次-300 nm 波長如 248 nm，以及次-200nm 波長如 193 nm。尤其較佳之本發明光阻，除了含有一種或多種嵌段聚合物外，可含有光活性成份(如一種或多種光酸產生劑化合物)及一種或多種適宜地選自下列之樹脂(該樹脂係與該一種或多種嵌段共聚物不同)：

1) 含有能提供尤其適宜於 248 nm 成像之化學放大正阻劑之酸不穩定基的酚系樹脂。此類樹脂尤其較佳包括：

i) 含有乙烯基酚及丙烯酸烷基酯之聚合單元的聚合物，其中該聚合之丙烯酸烷基酯單元可於光酸之存在下進行去封阻反應(deblocking reaction)。可進行光酸誘導之去封阻反應的示例性丙烯酸烷基酯係包括如丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸甲基金剛烷酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷酯、及其他可進行光酸誘導之反應的丙烯酸非環狀烷基酯及丙烯酸脂環酯，如美國專利第 6,042,997 號及第 5,492,793 號中之聚合物，上述兩篇專利以引用形成併入本文；ii) 含有乙烯基酚、不含有羥基或羧基環取代基之視需要經取代之乙烯基苯基(如苯乙烯)、以及如於前述聚合物 i) 中所揭示之去封阻基之丙烯酸烷基酯的聚合物，如揭示於美國專利第 6,042,997 號之聚合物，上述專利以引用形成併入本文；以及 iii) 含有包含將與光酸反應之縮醛或縮酮部份之重複單元以及視需要之芳香族重複

單元如苯基或酚系基的聚合物；此等聚合物已經於美國專利第 5,929,176 號及第 6,090,526 號中揭示，上述兩篇專利以引用形成併入本文；以及 i) 及 / 或 ii) 及 / 或 iii) 之摻合物；

2) 不含有酸不穩定基之酚系樹脂如可與二偶氮萘醌光活性化合物一起用於 I-線及 G-線光阻之聚(乙烯基酚)及酚醛樹脂，且已經揭示於諸如美國專利第 4983492 號、第 5130410 號、第 5216111 號及第 5529880 號；

3) 能提供尤其適用於以次-200nm 之波長如 193 nm 成像之化學放大正型阻劑的實質上或完全不含苯基或其他芳香基之樹脂。尤其較佳之此類樹脂係包括：i) 含有非芳香環狀烯烴(內環雙鍵)如視需要經取代之降莖烯之聚合單元的聚合物，如揭示於美國專利第 5,843,624 號及第 6,048,664 號之聚合物，上述專利以引用形式併入本文；ii) 含有丙烯酸烷基酯單元如丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸甲基金剛烷基酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷基酯、以及其他非環狀烷基及脂環丙烯酸酯的聚合物，如已經揭示於美國專利第 6,057,083 號、歐洲公開申請第 EP01008913A1 號及 EP00930542A1 號以及美國未決申請案第 09/143,462 號之聚合物，上述全部專利以引用方式併入本文；以及 iii) 含有經聚合之酞單元尤其是經聚合之馬來酸酞及 / 或伊康酸酞單元之聚合物，如揭示於歐洲公開申請案第 EP01008913A1 及美國專利第 6,048,662 號者，上述兩篇專利以引用形式併入本文；以及 i) 及 / 或 ii) 及 /

或 iii) 之摻合物；

4) 含有具有雜原子尤其是氧及/或硫之重複單元(但不是酞，即該單元不含有酮環原子)之樹脂，且較佳係實質上或完全不含任意芳香單元。該雜脂環單元較佳係與該樹脂骨架稠合，更佳係其中該樹脂包含稠合碳脂環單元如藉由降蒎烯基之聚合所提供者及/或酞單元如藉由馬來酸酞或伊康酸酞之聚合所提供者。此等樹脂揭示於

PCT/US01/14914 及美國專利申請案第 09/567,634 號。

5) 包括聚倍半矽氧烷等且可與底塗佈層同時使用之含有矽取代之樹脂。此等樹脂係揭示於諸如美國專利第 6803171 號。

6) 含有氟取代(氟聚合物)之樹脂，如作為可藉由四氟乙烯、氟化芳香基如氟-苯乙烯化合物、包含六氟醇部份之化合物等之聚合所提供者。此等樹脂之實例係揭示於例如 PCT/U99/21912。

本發明光阻較佳係包括化學放大正作用及負作用光阻兩者。較佳之化學放大正阻劑典型係包括一種或多種之包括光酸不穩定基如光酸敏酯或縮醛基之樹脂。

本發明復提供使用本發明光阻形成光阻浮雕圖像之方法及製造電子裝置之方法。本發明亦提供包含塗佈本發明光阻組成物之基板的新穎加工件。

下文揭露本發明之其他方面。

如上所述，尤其較佳之本發明光阻能於鹼性水溶液顯影後顯現減少之缺陷。此等缺陷可包括顯影時於缺乏光阻

之區域內降低有機殘質以及降低界於阻劑線或其他特徵之間的微橋(microbridging)。

如上所述，與該阻劑樹脂成份實質上不可相混合的本發明光阻之適宜嵌段共聚物可藉由簡單測試輕易識別之。特別地，如本文所指稱者，相對於以相同方式處理之相同但不存在實質上不可相混合之候選材料的相同光阻系統，一旦經鹼性水溶液顯影，實質上不可相混合之嵌段共聚物較佳將提供相對於可比較光阻為減少之缺陷的出現或量。可經由掃描電子顯微鏡進行缺陷(或其之不存在)之評估。於該浸沒流體中光阻材料之檢測可使用美國專利公開第 2006/0246373 號實施例 2 所揭示者進行，包括於曝光該光阻之前或之後對該浸沒流體進行質譜分析。於此分析中，該浸沒流體與被測試之光阻組成物層於曝光過程中直接接觸 60 秒。較佳地，相對於不採用此(等)嵌段共聚物的相同光阻，加入一種或多種嵌段共聚物至少對位於該浸沒流體內之光阻材料(再次地藉由質譜測試酸或有機物)提供 10% 的降低，更佳地，相對於不含該(等)候選嵌段共聚物的相同光阻，該一種或多種嵌段共聚物對位於該浸沒流體內之光阻材料(再次地酸及/或有機物)提供至少 20%、50%、或 100%、200%、500% 或 1000% 的降低。

藉由美國專利公開第 2006/0246373 號實施例 2 所揭示之分析方法，於曝光過程中，較佳之本發明光阻將造成少於 1.6×10^{-10} (莫耳/平方公分(cm^2)/秒)之光酸產生劑材料於去離子水或其他外塗層浸沒流體中浸析 60 秒。

較佳之本發明光阻可具有較佳之水接觸角。如本文所指稱者，水接觸角如靜態接觸角、後退接觸角、推進滑動接觸角、顯影劑靜態接觸角，可依照 Burnett 等人揭示於 J. Vac. Sci. Techn. B, 23(6)第 2721 至 2727 頁(2005 年 11 月/12 月)所製造者予以確定。較佳之光阻(確定為藉由軟烘焙移除溶劑之旋塗層者)將具有至少 65° ，更佳至少 70° 之後退角。此外，較佳之實質上不可相混合之材料(確定為藉由軟烘焙移除溶劑之旋塗層者)將具有至少 65° ，更佳至少 70° 之後退角。

如上所述，用於本發明聚合物之適宜的嵌段共聚物可包含各種部份官能度。例如，嵌段共聚物可包含非芳香單元如藉由丙烯酸酯或視需要經取代之環狀烯烴(尤其是脂環或雜脂環基)之聚合所提供者，如經聚合之視需要經取代降莖烯。適宜地，至少一種該樹脂重複單元係含有光酸不穩定基如光酸敏酯或縮醛部份。為了使用於 193 奈米(nm)成像之光阻，尤其較佳之嵌段聚合物係本質上不含除了羥基萘基或其他雜取代之碳環芳基之外的任意芳香部份。

另外較佳之聚合物單元可係藉由酸酐如馬來酸酐或伊康酸酐或內酯之聚合予以提供，如藉由適宜之丙烯酸酯如丙烯醯氧基-降莖烷-丁內酯等之聚合予以提供。

用於合併入嵌段共聚物之經取代之雜取代碳環芳基單元較佳係萘基以及其他經取代碳環芳基部份如雜取代之苯基、蔥基、乙烯合萘基、菲基等。通常，具有多個稠合環(如 2 個或 3 個稠合環，其中至少一個係碳環芳基)之雜

取代之碳環芳基較佳係諸如雜取代之萘基、蔥基、乙烯合萘基、菲基等。

碳環基可具有各種雜取代基，通常較佳係具有含氧及含硫之取代基。例如，本發明樹脂之較佳雜取代碳環芳基係包括彼等具有一個或多個羥基(-OH)、巰基(-SH)、醇(如羥基 C₁₋₆ 烷基)、巰基烷基(如 HSC₁₋₆ 烷基)、烷醯基(如 C₁₋₆ 烷醯基如甲醯基或乙醯基)、烷基硫化物如 C₁₋₆ 烷基硫化物、羧基化物(包括 C₁₋₁₂ 酯)、烷基醚包括 C₁₋₈ 醚等之芳基。含雜原子之取代基之至少一個雜原子較佳係具有氫取代基(如較之於烷氧基，羥基係較佳者)。亦較佳係該雜基係具有直接鍵聯至該碳環之雜原子(如羥基或巰基環取代基)，或雜原子係經活化之碳的取代基如 -CH₂OH 或 -CH₂SH 之環取代基，或其他一級羥基或巰基烷基。

用於合併入嵌段共聚物之經取代碳環芳基單元較佳係經以一個或多個羥基(-OH)、巰基(-SH)、醇(如羥基 C₁₋₆ 烷基)、巰基烷基(如 HSC₁₋₆ 烷基)、烷醯基(如 C₁₋₆ 烷醯基如甲醯基或乙醯基)、烷基硫化物如 C₁₋₆ 烷基硫化物、羧基化物(包括 C₁₋₁₂ 酯)、烷基醚包括 C₁₋₈ 醚等取代之萘基。含雜原子取代基之至少一個雜原子較佳係具有氫取代基(如較之於烷氧基，羥基係較佳者)。亦較佳係該雜基具有直接鍵聯至該碳環之雜原子(如羥基或巰基環取代基)，或雜原子係經活化之碳的取代基如 -CH₂OH 或 -CH₂SH 之環取代基，或其他一級羥基或巰基烷基。諸如藉由乙烯基羥基萘基之聚合所提供之羥基萘基係用於本發明光阻之嵌段共聚物之較

佳單元。

嵌段共聚物可適宜地含有相對寬範圍之量的羥基萘基單元或其他雜取代碳環芳基。嵌段共聚物可適宜地含有極小量之羥基萘基單元。舉例而言，嵌段共聚物可適宜地含有基於樹脂之總單元為少於約 50 或 40 莫耳百分比之雜取代碳環芳基，或甚至基於樹脂之總單元為少於 30、20、15 或 10 莫耳百分比之雜取代碳環芳基。實際上，嵌段共聚物可適宜地含有基於樹脂之總單元為約 0.5、1、2、3、4、5、6、7 或 8 莫耳百分比之羥基萘基單元。典型地，若嵌段共聚物含有此等單元，則該嵌段共聚物將含有基於樹脂之總單元為至少約 1、2、3、4 或 5 莫耳百分比之雜取代碳環芳基單元如羥基萘基單元。通常較佳係含有基於樹脂之總單元為至少或最高約 5、10、20、30、40 或 45 個雜取代碳環芳基單元如羥基萘基單元之嵌段共聚物。

嵌段共聚物較佳用於 193 nm 成像之光阻中且適宜地為實質上不含任意除了該雜取代碳環芳基單元外之苯基或其他芳香基。舉例而言，較佳之嵌段共聚物係含有少於約 5 莫耳百分比之除了該雜取代碳環芳基單元外之芳香基，更佳係含有少於約 1 或 2 莫耳百分比之除了該雜取代碳環芳基單元外之芳香基。

如經討論者，嵌段共聚物及其他材料之各種部份可視需要經取代。“經取代”之取代基可於一個或多個可用位置，典型於 1 個、2 個或 3 個位置經一個或多個適宜之基如鹵素(尤其是 F、Cl 或 Br)；氰基；C₁₋₈烷基；C₁₋₈烷氧基；

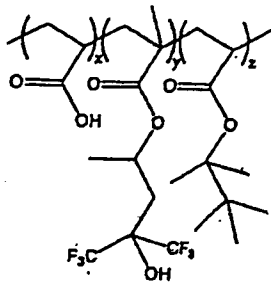
C₁₋₈ 烷硫基；C₁₋₈ 烷基磺醯基；C₂₋₈ 烯基；C₂₋₈ 炔基；羥基；硝基；碳環芳基如苯基、萘基、二氫萘基、蒽基；烷醯基如 C₁₋₆ 烷醯基如乙醯基等。

用於本發明光阻之嵌段共聚物可藉由包括自由基聚合方法之已知過程製備之，如揭示於美國專利第 6,515,088 號及第 6,379,874 者。較佳之合成亦於後文之實施例中詳細說明。較佳之起始劑係包括 1-辛基過氧基-9-硼蒽並可促進所謂“活性”(living)自由基聚合。

較佳之嵌段共聚物具有約 800 或 1,000 至約 100,000，更佳約 2,000 至約 30,000，再更佳約 2,000 至 15,000 或 20,000 之重量平均分子量(Mw)，而分子量分佈(Mw/Mn)約為 3 或更低，更佳分子量約為 2 或更低。本發明樹脂之分子量(Mw 或 Mn)係藉由凝膠滲透層析法適宜地確定之。

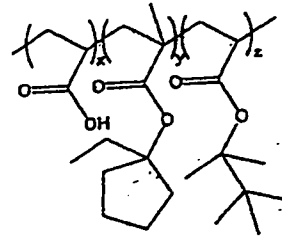
亦較佳係特定嵌段共聚物之(1)顯影劑親和嵌段與(2)疏水嵌段之莫耳比約等於諸如相對範圍 65:35，更佳 60:40，更佳 55:45，或甚至更加約 50:50。此相對範圍可避免非所欲之微膠粒形成。

用於本發明光阻之具體較佳嵌段共聚物係包括下列：



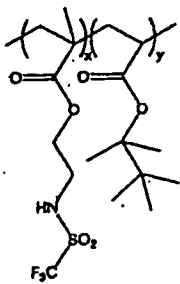
$xyxyxy/yzzzzz$ 二嵌段

• xy嵌段為無規

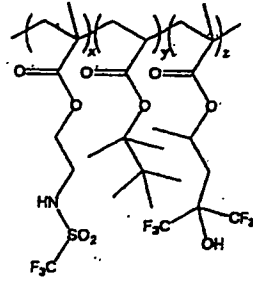


$xyxyxy/yzzzzz$ 二嵌段

• xy嵌段為無規

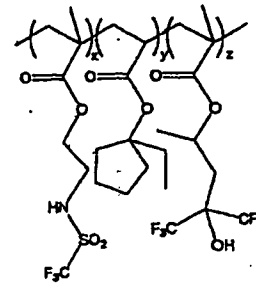


$xxxx/yyyy$ 二嵌段



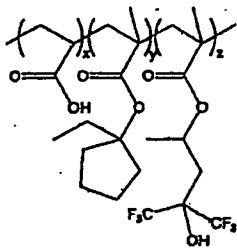
$xxxx/zyzyzyzy$ 二嵌段

• yz嵌段為無規



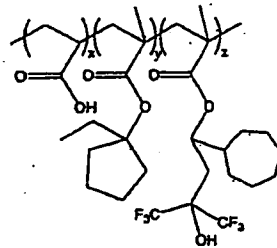
$xxxx/zyzyzyzy$ 二嵌段

• yz嵌段為無規



$xyxyxy/yzzzzz$ 二嵌段

• xy嵌段為無規



$xyxyxy/yzzzzz$ 二嵌段

• xy嵌段為無規

如上所述，適宜之嵌段共聚物可包括含 Si 材料。適宜之嵌段共聚物包括奈米結構之組成物，其可自如 Hybrid Plastics(Fountain Valley, California)、Sigma/Aldrich 等集團以商業手段獲得。此等材料可包括具有藉由有機基包覆之 Si-O 芯的分子氧化矽；矽醇；以及包括倍半矽氧烷

籠狀結構化合物的聚合物及樹脂，且可為矽酮、苯乙烯類、丙烯酸類、脂環類如降莢烯等。

可用做嵌段共聚物的顆粒(包括有機顆粒)係包括具含 Si 及氟化材料。此等顆粒可藉由商業手段獲得或可輕易合成之，諸如藉由一種或多種單體與交聯劑及起始劑化合物(若需要)一同反應合成之。該反應單體可具有所欲之取代如氟、Si 基、光酸不穩定基如光酸不穩定酯類或縮醛類、其他之鹼溶基如醇類等。參見美國專利申請公開第 2006/0246373 號之實施例 1，其係使用多種不同單體製造該等顆粒，其中該多種單體之一者係對所得聚合物顆粒提供光酸不穩定基。

該嵌段共聚物可以相對小量存在於光阻組成物中而仍然提供有效結果。例如，該一種或多種嵌段聚合物基於流體光阻組成物之總重可適宜地存在約 0.1 至 20 重量%。適宜量亦於下述實施例中提供。

於本發明之某些方面，係不包括含有氟化界面活性劑材料之光阻，其中該界面活性劑材料含有 30 至 60 質量%之氟原子，或甚至 20 質量%氟原子，或高達 70 質量%之氟原子。

如上所述，依照本發明使用之較佳光阻係包括正作用或負作用之化學放大光阻，即進行光酸促進交聯反應以使得阻劑塗層之經曝光區域較之於未曝光區域更不溶於顯影劑之負作用阻劑組成物；以及進行光酸促進之一種或多種組成物成份之酸不穩定基的去保護反應以使得阻劑塗層之

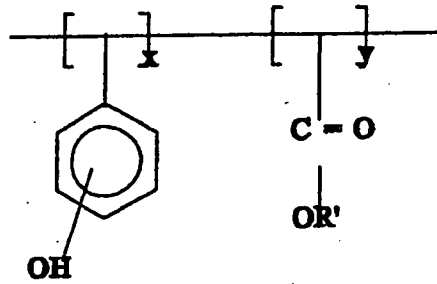
經曝光區域較之於未曝光區域，更可溶於顯影劑水溶液之正作用阻劑組成物。含有共價鍵聯至該酯之羧基氧的三級非環烷基碳(如第三丁基)或三級脂環碳(如甲基金剛烷基)之酯基，通常係本發明光阻所採用樹脂之較佳光酸不穩定基。縮醛光酸不穩定基亦係較佳者。

本發明之較佳光阻典型係包含樹脂成份及光活性成份。該樹脂較佳係具有對該阻劑組成物賦予鹼性水溶液顯影能力之官能基。舉例而言，較佳係包含極性官能基如羥基或羧酸酯之樹脂黏合劑。樹脂成份較佳係以足以使用鹼水性溶液顯影該阻劑的量使用於阻劑組成物中。

為了於超過 200 nm 如 248 nm 之波長成像，典型較佳係酚系樹脂。較佳之酚系樹脂係聚(乙烯基酚類)，其可於催化劑存在下藉由相應單體的嵌段聚合、乳化聚合或溶液聚合而形成之。舉例而言，有用於製造聚乙烯基酚樹脂之乙烯基酚類，可藉由可商業獲取之香豆素或經取代香豆素之水解，隨後藉由所得之羥基肉桂酸之去羧基化而製備之。有用之乙烯基酚類亦可藉由相應之羥基烷基酚類之脫氫化而製備之，或藉由經取代或未經取代之羥基苯甲醛與丙二酸反應所獲得之羥基肉桂酸之去羧基化而製備之。自此等乙烯基酚類製備之聚乙烯基酚樹脂較佳係具有約 2,000 至約 60,000 道爾頓(dalton)之分子量範圍。

為了於超過 200 nm 如 248 nm 之波長成像，亦較佳係包含光活性成份與樹脂成份之混合物的化學放大光阻，該樹脂成份係包含具有酚醛單元及非酚醛單元兩者之共聚

物。舉例而言，此等共聚物之一個較佳基係具有酸不穩定基尤其是烷基丙烯酸酯類光酸不穩定基，該等酸不穩定基係實質上、基本上或全部僅位於該共聚物之非酚醛單元，即酚醛-丙烯酸烷基酯共聚物。一種特別較佳之共聚物黏合劑係具有下式之重複單元 x 及 y：



其中，該羥基於整個共聚物內可存在於鄰位、間位或對位，以及 R' 係具有 1 至約 18 個碳原子，更典型 1 至約 6 至 8 個碳原子之經取代或未經取代之烷基。第三丁基係通常較佳之 R' 基。R' 基可視需要經諸如一個或多個鹵素（特別是 F、Cl 或 Br）、C₁₋₈ 烷氧基、C₂₋₈ 烯基等取代。該單元 x 及 y 可於該共聚物中規則交替，或可係於整個聚合物中無規插置。此等共聚物可輕易形成之。舉例而言，對於上式之樹脂，如該技藝中已知者，可於自由基條件下將乙烯基酚類與經取代或未經取代之丙烯酸烷基酯如丙烯酸第三丁酯等縮合。該丙烯酸酯單元之經取代酯部份，即 R'-O-C(=O)-部份，係用作該樹脂之酸不穩定基並將於含有該樹脂之光阻塗層曝光後進行光酸誘導之裂解。該共聚物較佳具有約 8,000 至約 50,000，更佳約 15,000 至約 30,000 之 M_w，且其分子量分佈約為 3 或更低，更佳係分子量分佈約為 2 或更低。非酚樹脂類，如丙烯酸烷基酯如丙烯酸第

三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯與乙烯基脂環如乙烯基降莖基或乙醯基環己醇化合物之共聚物，亦可用作為本發明組成物中之樹脂黏合劑。此等共聚物亦可藉由此自由基聚合或其他已知過程而製備之，並適宜地具有約 8,000 至約 50,000 之 M_w ，其分子量分佈約為 3 或更低。

用於本發明之正作用化學放大光阻之具有酸敏去封阻基之其他較佳樹脂已揭示於希普列公司(Shipley Company)之歐洲專利申請案第 0829766A2 號(具有縮醛之樹脂及縮酮樹脂)及希普列公司之歐洲專利申請案第 EP0783136A2 號(三元聚合物及其他包括下列單元之共聚物：1) 苯乙烯；2) 羥基苯乙烯；以及 3) 酸不穩定基，尤其是丙烯酸烷基酯類酸不穩定基如丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯)。通常，具有多種酸不穩定基之樹脂係適宜者，如酸不穩定酯類、碳酸酯類、醚類、醯亞胺類等。該光酸不穩定基更典型係來自聚合物骨架之側鏈，然而亦可採用具有為聚合物骨架整體化之酸不穩定基的樹脂。

如上所述，為了於次-200nm 如 193 nm 之波長成像，較佳係採用含有一種或多種實質上、基本上或全部不含苯基或其他芳香基之聚合物的光阻。舉例而言，為了於次-200nm 成像，較佳之光阻聚合物係含有少於約 5 莫耳%之芳香基，更佳少於約 1 或 2 莫耳%之芳香基，更佳少於約 0.1、0.02、0.04 及 0.08 莫耳%之芳香基，再佳少於約 0.01 莫耳%之芳香基。尤其較佳之聚合物係完全不含芳香基。芳香基可高度吸收次-200nm 之輻射，因此對於用於以此短波

長輻射成像之光阻中的聚合物，其係非所欲者。

實質上或完全不含芳香基且可與本發明之 PAG 配製以提供用於次-200nm 成像之光阻的適宜聚合物業已揭示於歐洲申請案地 EP930542A1 號及美國專利第 6,692,888 號及第 6,680,159 號，上揭專利全部為希普列公司之專利。

實質上或完全不含芳香基之適宜聚合物適宜地含有丙烯酸酯單元如作為可藉由丙烯酸甲基金剛烷基酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷基酯、丙烯酸乙基葑基酯、甲基丙烯酸乙基葑基酯等之聚合所提供之光酸敏丙烯酸酯單元；稠合非芳香脂環基如可藉由降莖烯化合物或其他具有內環碳-碳雙鍵之脂環化合物之聚合所提供者；酞如可藉由馬來酸酞及/或伊康酸酞之聚合所提供者；及類似者。

本發明之負作用組成物較佳係包含一旦曝露於酸即固化、交聯或硬化之一種或多種材料(如交聯劑成份如胺為主之材料如三聚氰胺樹脂)，以及本發明之光活性成份。尤其較佳之負作用組成物係包含樹脂黏合劑如酚系樹脂、交聯劑成份以及本發明之光活性成份。此等組成物及其用途業揭示於 Thackeray 等人之歐洲專利申請案第 1064248 號及第 0232972 號以及美國專利第 5,128,232 號。用作該樹脂黏合劑成份之較佳酚系樹脂包含如上述所討論之酚醛樹脂類及聚(乙烯基酚)類。較佳之交聯劑係包括胺為主之材料，包括三聚氰胺、甘脲類、苯并胍胺(benzoguanamine)為主之材料及脲為主之材料。三聚氰胺-甲醛樹脂通常係最佳者。此等交聯劑係可商業獲得者，如 Cytec 販售之商品

名為 Cymel 300、Cymel 301 及 Cymel 302 之三聚氰胺樹脂。甘脲樹脂係 Cytec 販售之商品名為 Cymel 1170、Cymel 1171、Cymel 1172 者，脲為主之樹脂係以商品名 Beetle 60、Beetle 65 及 Beetle 80 販售，以及苯并脲胺樹脂係以商品名 Cymel 1123 及 Cymel 1125 販售。

為了於次-200nm 如 193 nm 之波長成像，較佳之負作用光阻係揭示於授予布普列公司之專利 WO 03077029。

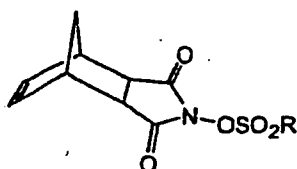
本發明光阻亦可含有其他材料。舉例而言，其他視需要之添加劑包括光化染料及對比染料、抗紋劑、增塑劑、提速劑、敏化劑(如用於本發明之 PAG 於更長波長如 I-線(即 365 nm)或 G-線波長的用途)等。除了可以相對大濃度如 5 至 30 重量%(基於阻劑之乾燥成份之總重)存在之填料及染料外，此等視需要之添加劑典型係以小濃度存在於光阻組成物中。

本發明阻劑之視需要添加劑較佳係添加鹼，如己內醯胺，其可提升經顯影之阻劑浮雕圖像之解析度。該添加之鹼係適宜地以相對小量如約 1 至 10 重量%(相對於 PAG)，更典型 1 至 5 重量%使用。其他適宜之鹼性添加劑包括磺酸銨鹽類如對甲基苯磺酸哌啶鎘鹽及對甲苯磺酸二環己基銨鎘鹽；烷基胺類如三丙胺及十二烷基胺；芳基胺類如二苯胺、三苯胺、胺基酚、2-(4-胺基苯基)-2-(4-羥基苯基)丙烷等。

本發明阻劑之樹脂成份典型係以足以使經曝光之阻劑塗層可顯示於例如鹼性水溶液的量使用。更特別地，樹

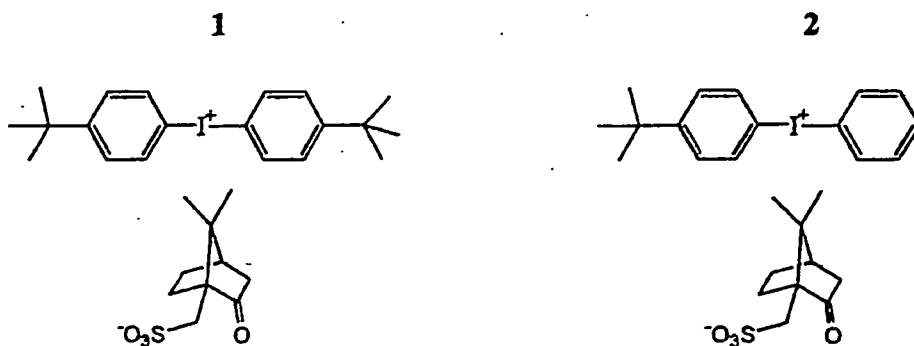
脂黏合劑適宜地包含該阻劑總固體之 50 至約 90 重量%。該光活性成份應以足以於該阻劑塗層中產生潛像之量存在。更具體而言，該光活性成份將適宜地以阻劑總固體之約 1 至 40 重量%的量存在。典型地，對於化學放大阻劑，較少量之該光活性成份係適宜者。

本發明之阻劑組成物亦包含光酸產生劑(即“PAG”)，該 PAG 係以一旦曝光於活化輻射即足以於該阻劑塗層中產生潛像之量存在。為了於 193 nm 及 248 nm 成像，較佳之 PAG 係包括醯亞胺基磺酸鹽，如下式之化合物：



其中 R 係樟腦、金剛烷、烷基(如 C₁₋₁₂ 烷基)及全氟烷基如全氟(C₁₋₁₂ 烷基)，尤其是全氟辛烷磺酸鹽、全氟壬烷磺酸鹽等。尤其較佳之 PAG 為 N-[(全氟辛烷磺醯基)氧]-5-降莖烯-2,3-二醯亞胺。

磺酸鹽類化合物亦係適宜之 PAG，尤其是磺酸鹽。用於 193 nm 及 248 nm 成像之兩種適宜試劑為下列 PAG 1 及 PAG 2：



此等磺酸鹽化合物可以歐洲專利申請案第 9618111.2 號(公開號 0783136)中所揭示者製備之，該專利詳細描述了上揭 PAG 1 之合成。

亦適宜係上揭兩種與除了上揭樟腦磺酸根外之陰離子錯和之鏷鎘化合物。特別地，較佳之陰離子係包括式 RSO_3^- 者，其中 R 係金剛烷、烷基(如 C_{1-12} 烷基)及全氟烷基如全氟(C_{1-12} 烷基)，尤其是全氟辛烷磺酸鹽、全氟壬烷磺酸鹽等。

依照本發明，也可於光阻中採用其他已知之 PAG。尤其是用於 193 nm 成像，為了提供提升之透明度，通常較佳者係不含有芳香基之 PAG，如上揭之醯亞胺磺酸鹽。

本發明光阻亦可含有其他視需要之材料。舉例而言，其他視需要之添加劑係包括抗紋劑、增塑劑、提速劑等。除了可以相對大濃度如 5 至 30 重量%(基於阻劑之乾燥成份總重)存在之填料及染料外，此等視需要之添加劑典型係以小濃度存在於光阻組成物中。

依照本發明使用之光阻通常係藉由已知過程製備之。舉例而言，本發明阻劑可製備為塗佈組成物，係藉由將該光阻之成份溶解於適宜溶劑中，該溶劑係諸如二醇醚如 2-甲氧基乙醚(diglyme)、乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚；丙二醇單甲醚乙酸酯；乳酸酯如乳酸乙酯或乳酸甲酯，其中乳酸乙酯係較佳者；丙酸酯，尤其是丙酸甲酯、丙酸乙酯及乙氧基丙酸乙酯；賽絡蘇酯如甲基賽絡蘇乙酸酯；芳香烴如甲苯或二甲苯；或酮如甲基乙基酮、環己酮及 2-

庚酮。該光阻之固體含量典型係於該光阻組成物之總重之 5 至 35 重量%之間變化。此等溶劑之摻合物亦適宜。

液體光阻組成物可藉由諸如旋塗、浸漬、輥塗或其他傳統塗佈技術施加至基板。當旋塗時，可基於所應用之具體旋塗設備、該溶液之黏度、該旋塗器之速度及允許用於旋塗之時間量來調節該塗佈溶液之固體含量以提供所欲之膜厚度。

依照本發明使用之光阻適合施加至包含塗佈光阻之製程傳統使用之基板。舉例而言，該組成物可施加至用於生產微處理器及其他積體電路成份之矽晶圓或經塗佈二氧化矽之矽晶圓上。亦適宜地採用鋁-氧化鋁、砷化鎵、陶瓷、石英、銅、玻璃基板等。光阻亦可適宜地施加至抗反射層，尤其是有機抗反射層。

將該光阻塗佈於表面後，其可藉由加熱以移除該溶劑予以乾燥，較佳直到該光阻塗層無粘性。

隨後將該光阻層(若存在，具有外塗佈之阻障組成物層)曝露於浸沒微影系統中，即其中界於曝露工具(尤其是投影鏡)與經塗佈該光阻之基板間的空間被浸沒流體佔據，該流體係諸如水或水與一種或多種添加劑如硫酸鈾之混合物，其能提供具有提升之折射率的流體。該浸沒流體(如水)較佳業已經處理以避免氣泡，如可將水脫氣以避免奈米氣泡。

本文所指稱之“浸沒曝光”或其他類似術語係表示進行曝光時，此流體層(如水或水與添加劑)係插置於曝光

工具與該經塗佈之光阻組成物層之間。

隨後將該光阻組成物層適宜地圖案化並曝光於活化輻射，取決於該曝光工具及該光阻組成物之成份，曝光能量典型範圍為約 1 至 100 毫焦耳(mJ)/cm²。本文引用之將光阻組成物曝光於活化用於該光阻之輻射，係表示該輻射能諸如藉由導致該光活性成份之反應(如自該光酸產生劑化合物產生光酸)而於該光阻中形成潛像。

如上所述，光阻組成物係較佳藉由短曝光波長，尤其是次-400 nm、次-300 nm 及次-200nm 曝光波長較佳地光活化，其中 I-線(365 nm)、248 nm 及 193 nm 與 EUV 及 157 nm 係尤其較佳之曝光波長。

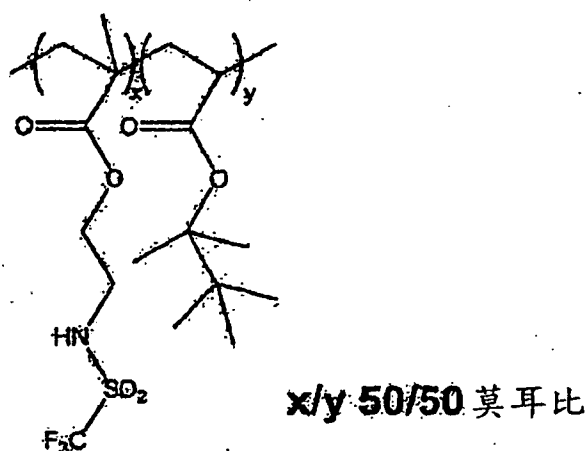
曝光後，該組成物之膜層較佳係於約 70°C 至約 160°C 範圍之溫度烘焙。其後，較佳藉由以水溶液為主之顯影劑處理來顯影該膜，該水溶液為主之顯影劑係諸如四級銨氫氧化物溶液如四烷基氫氧化銨溶液；各種胺溶液，較佳為 0.26 N 四甲基氫氧化銨如乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺或甲基二乙基胺；醇胺類如二乙醇胺或三乙醇胺；環狀胺類如吡咯、吡啶等。通常，依照該技藝所熟知之過程進行顯影。

將塗佈於基板之光阻顯影後，舉例而言，可依照該技藝已知之過程藉由化學蝕刻或鍍覆缺乏阻劑之基板區域，來選擇性地處理經顯影之基板之缺乏阻劑區域。對於微電子基板之製造，如二氧化矽晶圓之製造，適宜之蝕刻劑係包括氣體蝕刻劑如應用作為電漿流之鹵素電漿蝕刻劑如氣

或氟為主之蝕刻劑如 Cl_2 或 CF_4/CHF_3 蝕刻劑。此處理之後，可使用已知剝離過程將阻劑自該經處理之基板移除。

本文所提及之全部文檔係藉由引用併入本文。本文所述及之全部文檔係藉由全文引用來併入本文。

實施例 1: 二嵌段共聚物之合成: 聚(2-甲基丙烯酸 2-(((三氟甲基)磺醯基)胺基)乙基酯-嵌段-丙烯酸 2,3,3-三甲基丁基酯)



A. 單體溶液 1 : 30 重量%之

$(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}(\text{C}=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NHSO}_2\text{CF}_3$ 無水四氫呋喃溶液

B. 單體溶液 2 : 30 重量%之

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}=\text{O})\text{O}(\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 無水四氫呋喃溶液

C. 起始劑溶液: 1M 之 1-辛基過氧基-9-硼蒽之無水 THF 溶液

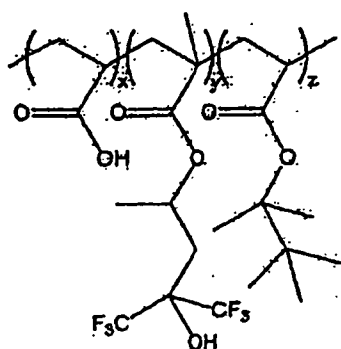
於真空加熱配備有磁力攪拌棒之 100 毫升 (mL) 燒瓶以移除殘存之濕氣，隨後於乾燥氮氣下密封。向該密封之燒瓶中加入 23.3 公克 (g) (26.8 mM) 單體溶液 1，將該燒瓶放入 20°C 浴中。轉移 6 mL 起始劑溶液至該燒瓶，且攪拌該燒瓶中之混合物 5 小時。隨後加入 15.2 g (26.8 mM) 單體

溶液 2，再繼續攪拌 5 小時，接著使用酸性甲醇淬滅該反應。

隨後將該反應溶液轉移至圓底燒瓶中，於真空升高之溫度移除大部份四氫呋喃。隨後將經濃縮之聚合物溶液傾入裝有去離子水之燒杯中以沉澱該聚合物。隨後於真空將該聚合物於 50°C 乾燥過夜。

實施例 2：另外二嵌段共聚物之製備

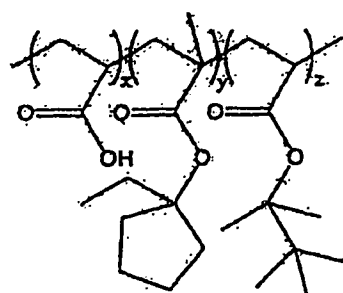
藉由與實施例 1 之彼等類似之過程，製備下式嵌段聚合物：



50/50 莫耳比

$xyxyxy/zzzzzz$ 二嵌段

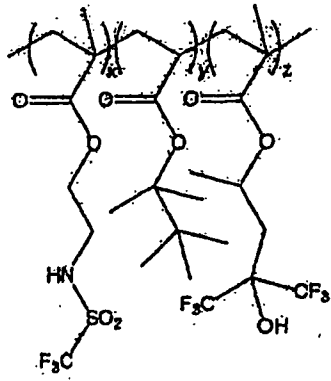
- xy 嵌段為無規
- x = 2 至 15 莫耳%



50/50 莫耳比

$xyxyxy/zzzzzz$ 二嵌段

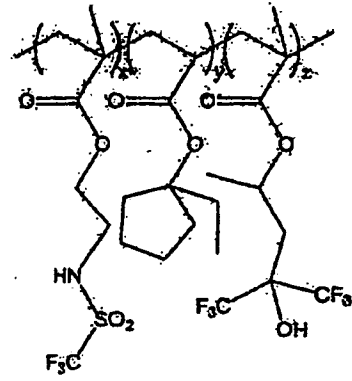
- xy 嵌段為無規
- x = 2 至 15 莫耳%



50/50 莫耳比

xxxx/yzzyzyzy 二嵌段

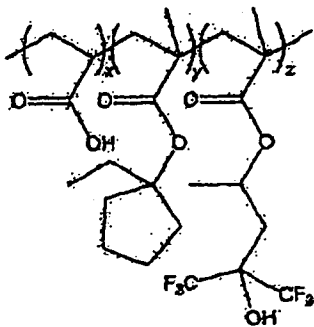
- yz 嵌段為無規
- Y = 20 至 40 莫耳%



50/50 莫耳比

xxxx/yzzyzyzy 二嵌段

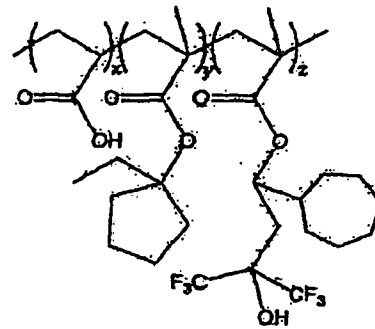
- yz 嵌段為無規
- Y = 20 至 40 莫耳%



50/50 莫耳比

xyoxyxyy/zzzzzz 二嵌段

- xy 嵌段為無規
- x = 2 至 15 莫耳%



50/50 莫耳比

xyoxyxyy/zzzzzz 二嵌段

- xy 嵌段為無規
- x = 2 至 15 莫耳%

實施例 3：光阻之製備及處理

藉由混合特定量之下列材料製備光阻組成物：

1. 樹脂成份：基於該光阻組成物之總重，6.79 重量% 之 甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷基酯 / β -羥基- γ -丁內酯 甲基丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸氰基降莖基酯 之三元聚合物；

2. 光酸產生劑化合物：基於該光阻組成物之總重，0.284 重量%之第三丁基苯基四亞甲基銻全氟丁磺酸鹽；

3. 鹼添加劑：基於該光阻組成物之總重，0.017 重量%之 N-烷基己內醯胺；

4. 界面活性劑：基於該光阻組成物之總重，0.0071 重量%之 R08(可由 Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 取得之含氟界面活性劑)；

5. 嵌段共聚物：基於該光阻組成物之總重，0.213 重量%之藉由上述實施例 1 中所揭示者製備之實施例 1 之聚合物。

6. 溶劑成份：丙二醇單甲醚乙酸酯以提供約 90%之流體組成物。

將此光阻組成物旋塗至矽晶圓，於真空熱板上乾燥以移除軟板，隨後於浸沒微影製程中曝光，其中含水浸沒流體係直接接觸該經乾燥之光阻層。於該浸沒系統中，將該光阻層曝光於經圖案化之 193 nm 輻射，劑量為 24.1 mJ/cm² (對照光阻層)及 23.4 mJ/cm²。

隨後，後曝光烘焙(如於約 120°C)該光阻層，且使用 0.26 N 鹼性顯影劑水溶液顯影。

為了評估阻劑成份於後曝光烘焙之後顯影之前的浸析，藉由 LC/質譜(60 秒浸析時間測試)評估該浸沒流體，評估該阻劑之光酸及其光降解副產物。

【圖式簡單說明】無

【主要元件符號說明】無

七、申請專利範圍：

1. 一種用於處理光阻組成物之方法，係包含：
 - (a) 將光阻組成物施加至基板上，該光阻組成物係包含：
 - (i) 一種或多種樹脂，
 - (ii) 光活性成份，以及
 - (iii) 與該一種或多種樹脂不同之一種或多種嵌段共聚物，其中，該一種或多種嵌段共聚物係包含雜取代之多環碳環芳基、磺醯胺及/或羧基；以及
 - (b) 將該光阻層浸沒曝光於輻射來活化該光阻。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該一種或多種嵌段共聚物係與該一種或多種樹脂實質上不可相混合。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該一種或多種嵌段共聚物係包含(1) 顯影劑親和嵌段及(2) 疏水嵌段。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該一種或多種嵌段共聚物係包含(1) 顯影劑親和嵌段及(2) 疏水嵌段。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中，該一種或多種嵌段共聚物係包含至少三個不同之嵌段或域。
6. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中，該一種或多種嵌段共聚物係包含一個或多個氟基或經氟取代之基。
7. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中，該一種或多種嵌段共聚物係包含鹼性水溶液可溶解基及/或一個或多個光酸不穩定基。

8. 一種經塗佈之基板系統，係包含：
基板，其上具有：
光阻組成物之塗層，該光阻組成物係包含：
- (i) 一種或多種樹脂，
 - (ii) 光活性成份，以及
 - (iii) 與該一種或多種樹脂不同之一種或多種嵌段共聚物，其中，該一種或多種嵌段共聚物係包含雜取代之多環碳環芳基、磺醯胺及/或羧基。
9. 如申請專利範圍第 8 項之系統，其係以浸沒微影流體接觸該光阻塗層之頂表面。
10. 如申請專利範圍第 8 項之系統，係進一步包含浸沒光微影曝光工具。
11. 如申請專利範圍第 8 至 10 項中任一項之系統，其中該一種或多種該嵌段共聚物係包含(1) 顯影劑親和嵌段及(2) 疏水嵌段。
12. 一種光阻組成物，係包含：
- (i) 一種或多種樹脂，
 - (ii) 光活性成份，以及
 - (iii) 與該一種或多種樹脂不同之一種或多種嵌段共聚物，其中，該一種或多種嵌段共聚物係包含雜取代之多環碳環芳基、磺醯胺及/或羧基。
13. 如申請專利範圍第 12 項之光阻組成物，其中，該一種或多種嵌段共聚物係與該一種或多種樹脂實質上不可相混合。