

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：9414143

※申請日期：94.11.25

※IPC 分類：G03F7/004

一、發明名稱：(中文/英文)

光阻組成物

PHOTORESIST COMPOSITIONS

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅門哈斯電子材料有限公司

ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS, 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, MA 01752, United States of America

國籍：(中文/英文) 美國 / U. S. A.

三、發明人：(共3人)

姓名：(中文/英文)

1. 旻茲 瓊安 M / MINTZ, JOAN M.

2. 庫夫曼 麥克 J / KAUFMAN, MICHAEL J.

3. 傑西曼 諾曼 S / JESSIMAN, NORMAN S.

國籍：(中文/英文) 1. 至 3. 美國/U. S. A.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國 2004 年 12 月 06 日 60/633,923 （主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於顯示增強特性(包含成像線之最佳隔離線-密集線偏差)之光阻組成物。特定言之，本發明之較佳光阻為含有酸反應成分，已發現該成分可調節所欲之成像線之隔離線-密集線偏差。本發明之較佳光阻除了酸反應成分外，復包括酯系溶劑，例如乳酸乙酯或丙二醇甲基醚乙酸酯。

【先前技術】

光阻為用來將圖像轉印至基板之光敏性薄膜，使這些光敏性薄膜形成負型或正型圖像。在基板上塗覆光阻後，該塗層(coating)透過圖案化光罩(patterned photomask)暴露於活化能源(例如紫外光、EUV、電子束等)下，以在光阻塗層上形成潛像(latent image)。該光罩具有對活化輻射(activating radiation)而言為不透明和透明之區域，因而界定欲轉印至其下基板之圖像。「化學放大型」光阻組成物係已用於較高效能之應用。該光阻可為負型(negative-acting)或正型，端視於每光酸產生單元係發生多重交聯反應(在負型光阻之情況)或去除保護基之反應(在正型光阻之情況)。換言之，光酸產生扮演催化之角色。請參見，例如美國專利第 6,680,159；6,042,997；5,075,199；4,968,851；4,883,740；4,810,613 和 4,491,628 號。

某些添加劑係已包括於光阻組成物中以增進顯影效能。請參見，例如美國專利第 6,743,563；6,727,049；

6,607,870 和 6,300,035 號。

對於具有微米級線寬之顯影圖像而言，該隔離-密集效應(iso-dense effects)更為明顯。相較於間隔較大之線寬，微米級線寬之隔離-密集效應將導致密集線寬轉印尺寸之不同。若相鄰光阻線之最近間隔距離等於該線寬之三倍或三倍以上，通常將經顯影的光阻線或其它圖線視為”隔離的”。因此，例如若一印出之線之線寬為 $0.25 \mu\text{m}$ ，而緊鄰光阻線與該線之間隔距離為至少約 0.75 微米，則將該線視為隔離的(而非密集的)。常見之隔離線解析度問題，係包括圓型頂部(rounded top)及底切(undercutting)。

因此，在同一成像區域，要達成密集與隔離圖像之所欲轉印將遭遇許多問題。請參見，例如美國專利第 6,667,136 號，其論及印製所欲之隔離與密集結構時，導致整個晶片線寬變化產生非期望之情況。

因此期望開發新穎光阻組成物，尤其期望能控制成像線寬之隔離線-密集線偏差之新穎光阻組成物。

【發明內容】

本發明提供之新穎光阻組成物，其具所欲之成像線之隔離線-密集線偏差。

本發明之光阻，係包含酸反應成分(本文有時稱為酸反應產物)，該酸反應成分宜為一種或一種以上有機酸之反應產物，或視需要該有機酸與一種或一種以上其它反應物之反應產物，例如經保護的酸(protected acid)，特別為酯類。我們驚訝地發現將酸反應產物加至光阻配方，可將光阻之

隔離線-密集線偏差調節至所欲之值。請參見，例如下文所提之實施例 4 之結果。

如本文所述，適當地如下述般來測定隔離線-密集線偏差值。隔離線與密集線兩者皆透過光罩成像於光阻塗層 (coating)，並使該成像線顯影以提供光阻凸版圖像 (relief image)。為了分析隔離線-密集線偏差，隔離與密集光阻兩者皆具有如光罩所界定之相同尺寸 (例如，200 微米、250 微米、300 微米、400 微米、500 微米等)。該隔離線-密集線偏差之測定，係由該隔離線之線寬測量值減去該密集線之線寬測量值，例如隔離線-密集線偏差 = (經顯影之隔離線寬測量值) - (經顯影之密集線寬測量值)。密集線與隔離線之線寬可適當地以經顯影線之掃描式電子顯微圖 (SEMs) 來量測。

用於提供本發明光阻添加劑之較佳的酸，其包含羧酸部份 (moiety)，且適當地為相對弱酸，例如 pKa (在 25°C 水中) 為 0 或更高 (大部分為正數)，尤其 pKa 為 1、2 或 3 或 3 以上 (即甚至更大之正數)。尤其更佳為 pKa 從 1 至 4。該酸亦可具有其它取代基，諸如羥基、鹵素、氰基、例如 C1-12 烷氧基之烷氧基等。該酸可適當地具有 1 至 20 個碳原子，更典型為 2 至 12 個碳原子，甚至更佳為具有 2 至 6 個碳原子的酸。特別佳之反應酸為乳酸、乙酸、丙酸等。

為了提供本發明光阻之添加劑成分 (即酸反應產物)，一種或一種以上酸或經保護的酸可一起反應，以提供高碳數之分子種類，例如，一種或一種以上酸之二聚體、三聚

體等，或經保護形式的酸，例如，酯類、縮醛等。該反應宜在酸或鹼之情況下進行，以產生所欲之反應效果，該反應可在無溶劑或是一或多種惰性溶劑中進行。

尤其較佳之光阻添加劑為乳酸和乳酸乙酯之反應產物，以形成包括乳醯基乳酸乙酯之高碳數分子種類。尤其較佳之光阻，其含有此等乳酸乙酯/乳酸之反應產物添加劑，以及含有乳酸乙酯之溶劑成分。

乙酸與丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)形成之高碳數分子種類亦為合適者。尤其較佳之光阻，其含有此等PGMEA/乙酸之反應產物添加劑，以及含有丙二醇甲基醚乙酸酯之溶劑成分。

本文所述之酸的“反應產物”，係指具有酸之化合物(例如，羧基(C=O)O-部份)，或遮蔽型式(masked)之酸基化合物，例如該化合物之部份為酯或該部份以經反應形式存在於化合物。

本發明之較佳光阻為經化學放大之正型光阻，其包括一種或一種以上之樹脂與光活化成分(例如一種或一種以上之光酸產生劑類化合物)。尤其較佳之光阻亦包括鹼，例如胺，尤其是胺鹽，例如四甲基銨化合物之鹽類。

特別較佳之光阻具有溶劑成分，該溶劑成分括含有酯類之溶劑，例如乳酸乙酯、丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇乙基醚乙酸酯、乙酸戊酯或丙酸乙基醚酯(EEP)。通常以乳酸乙酯、乙酸戊酯和PGMEA為較佳。較佳之溶劑成分宜包括顯著比例之酯系溶劑，例如，光阻

總溶劑之至少 10、15、20、25、30、40、或 50 體積%為一種或一種以上之酯系溶劑，更佳為光阻總溶劑之至少 60、70、80、90、或 95 體積%為一種或一種以上之酯系溶劑，例如乳酸乙酯、乙酸戊酯和 PGMEA。

本發明之光阻可藉各種方法予以製備。於一實驗流程中，製備光阻配方並將酸反應成分加入所形成之光阻。另外，該酸亦可與所有其它光阻成分調配在一起，例如，可將樹脂、光酸產生劑、鹼性成分及該酸反應成分一起添加至溶劑中。

本發明亦包括用於特別針對所欲值來調節隔離線-密集線偏差之方法。本發明之方法通常包括，於光阻組成物中提供一種或一種以上酸反應產物，其量足以提供所欲之隔離線-密集線偏差。足以提供所欲隔離線-密集線偏差值之一種或一種以上酸反應產物的量，係可憑經驗快速地決定。舉例而言，將不同量之一種或一種以上酸反應產物加至光阻組成物之樣品中，並簡單量測該光阻樣品之隔離線-密集線偏差值。因此該具有經量測之隔離線-密集線偏差的光阻樣品，可提供做為所欲隔離線-密集線偏差之標準配方。

調節光阻之隔離線-密集線偏差之較佳方法，可包括確定用來提供指標性隔離線-密集線偏差值之光阻，並提供一種或一種以上酸反應產物之足夠量，以提供所欲之隔離線-密集線偏差值。該方法可進一步包括使具有酸反應產物之光阻組成物塗層之成像與顯影，並量測經顯影光阻層之隔

離線-密集線偏差值。該方法更進一步包括將經量測之隔離線-密集線偏差值與參考或所欲之隔離線-密集線偏差值做比較。因此，適當地，若量測值與參考之隔離線-密集線偏差值間存在差異，可調整該光阻組成物中一種或一種以上酸反應產物(即可增加或減少該光阻組成物中一種或一種以上酸反應產物的量)，以使得經量測之隔離線-密集線偏差值符合或至少實質上符合(例如，於約 10%或 5%或低於符合之參考值)參考之隔離線-密集線偏差值。於該方法中，提供足量之一種或一種以上酸反應產物，包括將一種或一種以上酸反應產物添加至光阻組成物中，而不是提供包含一種或一種以上樹脂、一種或一種以上光酸產生劑類化合物、溶劑成分、鹼性添加劑和/或界面活性劑之典型光阻組成物。

於許多較佳系統中，光阻之隔離線-密集線偏差將為一個負值。已發現到酸反應物量的添加或增加，可導致光阻隔離線-密集線偏差值之增加。然而，於任何例子中，對於特殊光阻之隔離線-密集線偏差而言，可快速地對光阻做簡單測試以決定酸反應產物之任何特定量。

本發明亦提供形成本發明光阻之凸版圖像之方法，係包括形成 0.25 微米以下(例如 0.2 微米以下或 0.1 微米以下)之高解析度圖案化光阻圖像(例如，具有實質上垂直側壁之圖案化線條)之方法。本發明係包括可在大範圍波長或輻射光源成像之光阻，該波長係包括 300 奈米以下與 200 奈米以下，例如 248 奈米以下、193 奈米以下及 157 奈米以下。

本發明亦包括可在大於 300 奈米之較高波長下成像之光阻，例如 365 奈米。該光阻可為正型，且包括一種或一種以上之酚醛(novolac)樹脂與重氮基萘醌(diazonaphthoquinone)光活化成分。

本發明進一步提供製造之物件，其包括已塗覆本發明之光阻和凸版圖像之微電子晶圓或平面顯示器基板。

本發明之其它態樣如下所揭露。

【實施方式】

如前文所述，本發明提供之新穎光阻組成物，其可提供所欲之隔離線-密集線偏差值。較佳之本發明光阻組成物，其含有一種或一種以上酸反應產物，即將所述之一種或一種以上之酸反應產物添加至光阻組成物之材料，而不是藉由混合一種或一種以上樹脂、一種或一種以上光酸產生劑類化合物、溶劑成分、鹼性添加劑與/或界面活性劑之典型光阻組成物所提供。

較佳之本發明光阻組成物含有酸反應產物，較佳為一種或一種以上之有機酸反應產物，更佳為具有 pKa(在 25 °C 水中)為 0 或更高之一種或一種以上有機酸反應產物，尤其 pKa 約 0.5 至 5.5，更佳之 pKa 約 0.5 或 1 至約 3.5 或 4 或 4.5。亦較佳為具有 pKa 約 1.5 或 2 至約 4 或 4.5 之一種或一種以上有機羧酸反應產物。

形成本發明光阻成分之較佳的酸，其分子量至少約為 100，更佳為至少約 120、150、200、300 或 400，然而亦較佳為小於約 500、600、700、800、900 或 1000。

可適當地使用光阻組成物中酸反應成分之廣大濃度範圍。酸反應成分之例示性較佳量，如下述實施例所示。

酸反應成分之含量宜佔光阻總固體(除了溶劑載體外之所有成分)之至少 0.01 重量%，更佳佔光阻總固體(除了溶劑載體外之所有成分)之至少約 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、3、4 或 5 重量%。通常酸反應成分之較佳使用量為光阻總固體之 0.02 至約 1 重量%，更佳為約 0.02 至約 0.5 重量%。

● 使用超過光阻鹼性添加劑(例如諸如四烷基銨鹽之胺添加劑)之重量之酸反應成分亦較佳，例如，其中該酸反應成分超過鹼性添加劑成分之約 2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、或 30 倍重量。

更佳為所使用之酸反應成分之重量小於該光阻中所使用之光酸產生劑之重量，例如該酸反應成分之重量不超過該光阻中存在之光酸產生劑總重之約 10、20、30、40、50、60、70 或 80 重量%。

● 例示性之合適酸反應產物，係包括羧酸之反應產物，尤其為具有 1 至 16 個碳原子和 0 至 3 個碳-碳多鍵之有機酸。

舉例而言，適當之酸反應產物，係包括一種或一種以上之甲酸、視需要可經取代之乙酸、視需要可經取代之丙酸、視需要可經取代之丁酸、視需要可經取代之乳酸之反應產物，其他較佳之酸反應產物，係包括以下述基團所取代之乙酸之反應產物，該基團例如氫基；氟，包括單氟、

二氟及三氟；烷氧基，包括 C₁₋₆ 烷氧基如甲氧基；及羥基等。其他合適之酸反應產物包括檸檬酸、巴豆酸、氰基甲基亞胺基乙酸、葡糖酸、甘油酸、乙醇酸、 α -羥基丁酸、 β -羥基丁酸、順式丁烯二酸、蘋果酸等中之一種或一種以上酸之反應產物。

一般而言，該酸反應成分未經光活化即可提供酸基。此正是與光酸產生劑類化合物相異之處，亦即光酸產生劑類化合物暴露於活化輻射後始可產生羧酸基，而該酸反應產物在加入光阻配方之時即包含酸基如羧酸部分，因此不需要任何光活化作用即可釋放酸性部份。

如前文所述，本發明光阻典型地含有樹脂成分與光活化成分。較佳之本發明光阻，其含有一種或一種以上之樹脂，該樹脂含有一個或一個以上光酸不安定部份(例如，酯或縮醛基)；以及一種或一種以上之光酸產生劑類化合物(PAGs)。該光酸不安定部份可進行脫封阻(deblock)反應以提供極性官能基，例如羥基或羧基。光阻組成物之樹脂成分之使用量，較佳足以使光阻用鹼性水溶液顯影。

較佳之 PAGs 可藉由暴露於波長為 248nm、193nm 或 157nm 之輻射線而予以光活化。

尤其較佳之本發明光阻，係含有有效成像量之一種或一種以上光酸產生劑類化合物，以及適於在 300nm 或 300nm 以下或 200nm 或 200nm 以下成像之樹脂，例如選自下述基團之樹脂：

1) 含有光酸不安定基之酚系樹脂，其可提供尤其適於

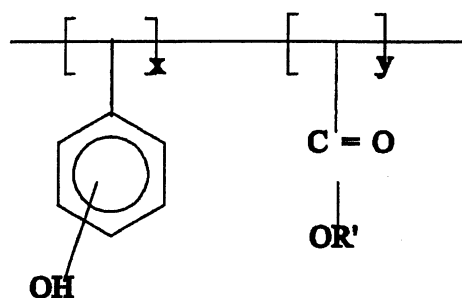
選擇之降萜烯，例如見述於美國專利 5,843,624 與 6,048,664 號之聚合物，其內容合併於此作為參考文獻；ii) 含有丙烯酸烷酯單元之聚合物，例如丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸甲基金剛烷酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷酯，以及其它非環烷基與丙烯酸脂環酯；個如見述於美國專利 6,057,083 號之聚合物；歐洲公開專利 EP01008913A1 與 EP00930542A1 號；及美國公開專利 09/143,462 號，全部內容合併於此作為參考文獻，以及 iii) 含有酸酐聚合單元之聚合物(尤其為順丁烯二酸酐與/或依康酸酐聚合單元)，例如揭露於歐洲公開專利 EP01008913A1 及美國專利 6048662 號，兩者內容合併於此作為參考文獻。

4) 含有雜原子(尤其為氧與/或硫)之重複單元，較佳為實質上或完全不含有任何芳族單元之樹脂。該雜脂環單元較佳稠合至該樹脂主鏈；該樹脂更佳含有稠合脂族碳環單元(例如由降萜烯基之聚合而提供)，及/或酸酐單元(例如由順丁烯二酸酐或伊康酸酐之聚合所提供)。該樹脂係揭露於 PCT/US01/14914 與美國申請案 09/567,634 號。

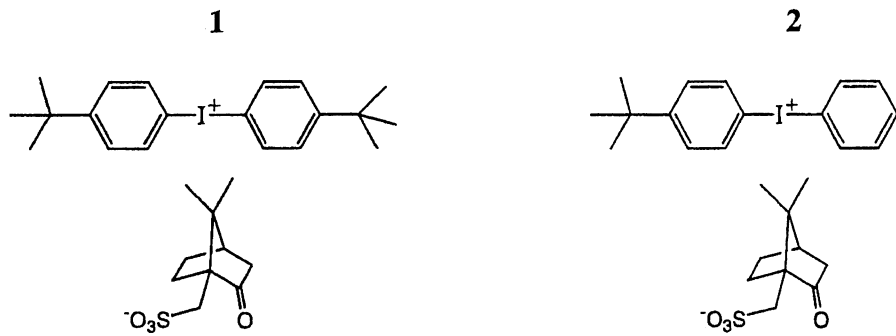
5) 含有氟取代基之樹脂(氟聚合物)，例如，可由四氟乙烯、氟化芳基(例如氟-苯乙烯化合物)等之聚合而提供。該樹脂之實例係揭露於例如 PCT/US99/21912。

對在大於 200nm(例如 248nm)波長成像而言，特佳之本發明經化學放大光阻包括本發明光活化成分與樹脂之混合物，該樹脂包含具酚系和非酚系單元兩者之共聚物。舉

例而言，該共聚物之較佳組群，係大體上、實質上或完全只有於該共聚物之非酚系單元上具有酸不安定基，尤其為丙烯酸烷酯類光酸不安定基者，即酚系化合物-丙烯酸烷酯共聚物。特佳之共聚物黏結劑，係具有如下式之重複單元 x 及 y：



其中該羥基存在於該共聚物之鄰位、間位或對位之其中一個位置，且 R' 為具有 1 至約 18 個碳原子之經取代或未經取代烷基，更典型為具有 1 至約 6 至 8 個碳原子之經取代或未經取代烷基。R' 一般較佳為第三丁基。R' 基可視需要以例如一個或一個以上之鹵素(尤其為 F、Cl 或 Br)、C₁₋₈ 烷氧基、C₂₋₈ 烯基等予以取代。該 x 與 y 單元可於共聚物中做規則地交替排列，或可隨機地散布於聚合物中。該聚合物可輕易地形成。例如，對上式之樹脂而言，乙烯與經取代或未經取代之丙烯酸烷酯，例如丙烯酸第三丁酯等，可於本技術領域習知之自由基條件下縮合。丙烯酸酯單元之經取代酯部份，即 R'-O-C(=O)-，係做為該樹脂之酸不安定基團，且使含有此樹脂之光阻塗層曝光時，則將發生光酸誘發之裂解。該共聚物較佳具有從約 8000 至約 50000 之 Mw，更佳為約 15000 至約 30000 且分子量分佈 (molecular weight distribution) 為 3 或小於 3，更佳為分子



此等磺酸類化合物如揭露於歐洲專利申請案 96118111.2 號者予以製備(公開號 0783136)，其中詳述上述 PAG1 之合成。

上述二鎂化合物與上述樟腦磺酸基以外之陰離子錯合而成之錯合物亦為合適。尤其，較佳之陰離子係包括通式為 RSO_3^- 者(其中 R 為金剛烷基、烷基(例如， C_{1-12} 烷基)及全氟烷基)，例如全氟(C_{1-12} 烷基)，尤其為全氟辛烷磺酸根、全氟丁烷磺酸根等。

其它已知之 PAGs 亦可使用於本發明之光阻中。尤其就在 193nm 之成像而言，為了增加透明度，通常以不含芳族基之 PAGs 為較佳，例如上述之 O-醯亞胺基磺酸。

本發明之較佳負型組成物係包括在暴露於酸後可固化、交聯或硬化之物質混合物，及本發明之光化成分。

較佳之負性作用組成物係包括樹脂黏結劑，該樹脂黏結劑例如酚系樹脂、交聯成分與光活化成分(尤其為一種或一種以上光酸產生劑類化合物)。該組成物與其用法係已揭露於頒予 Thackeray 等人之歐洲專利申請案 0164248 和 0232972 號與美國專利 5,128,232 號。做為樹脂黏結劑成分之較佳酚系樹脂包括酚醛樹脂和例如上述之聚(乙烯基

酚)。較佳之交聯劑係包括胺系物質，其包含三聚氰胺、甘脲、苯代三聚氰胺系物質及尿素系物質。通常較佳為三聚氰胺-甲醛樹脂。該交聯劑為市售可得者，例如 American Cyanamid 所販售之甘脲樹脂，其商品名為 Cymel 300、301 和 303。American Cyanamid 所販售之三聚氰胺樹脂，其商品名為 Cymel 1170、1171 和 117。以商品名為 Beetle 60、65 和 80 所販售之尿素系樹脂，以及以商品名為 Cymel 1123 和 1125 所販售之苯代三聚氰胺樹脂。

在 193nm 成像之較佳負型光阻係已揭露於頒予 Barclay 等人之 2003/0235785。該負型光阻可包括如上所述之酸反應成分，以及一種或一種以上之光酸產生劑類化合物與一種或一種以上含有促進水性鹼液溶解度之重複單元之樹脂。

如前文所述，包含已揭露之酸反應添加成分之各種物質為視需要可經取代。"經取代"酸添加劑或其它可在一個或一個以上可取代位置上適當取代之物質，典型地為藉由例如羥基、鹵素、C₁₋₆ 烷基、C₁₋₆ 烷氧基、C₁₋₆ 烷硫基等基團在 1、2 或 3 可取代位置上取代。

本發明之光阻亦可包含其它物質。舉例而言，其它視需要添加之添加劑係包括光活化性顏料和對比性顏料、抗條紋劑(anti-striation agent)、塑化劑、速度增進劑、敏化劑等。除了填料與顏料可以相對較高濃度存在，例如，為樹脂乾燥成分總重之 5 至 30 重量%，該視需要添加之添加劑典型地以較低濃度存在於光阻組成物中。

如上所述，本發明光阻之較佳視需要性添加劑係為鹼，尤其為氫氧化四甲基銨(TMAH)和氫氧化四丁基銨(TBAH)，或更尤其為四丁基銨之乳酸鹽，係可增進顯影光阻凸版像之解析度。該鹼宜使用相對少量，例如，相對於PAG而言約1至10重量%，更典型為1至約5重量%。其較佳之鹼性添加劑，係包括磺酸銨鹽，例如對甲苯磺酸N-六氫吡啶鎘鹽與對甲苯磺酸二環己基銨鹽；烷基胺，例如三丙基胺與十二烷基胺；芳基胺，例如二苯基胺、三苯基胺、胺基酚、2-(4-胺基苯基)-2-(-4-羥基苯基)丙烷等。

如前文所述，本發明光阻之樹脂成分之使用量通常必須足以使經曝光之光阻塗層顯影(例如以鹼性水溶液顯影)。更特定言之，樹脂黏合劑宜為光阻總固體之50至約90重量%。該光活化成分之量應足以使光阻塗層產生潛像。更特定言之，該光活化成分宜為光阻總固體之約1至40重量%。典型地來說，光活化成分的量愈少，將愈適用於化學放大型光阻。

本發明之光阻通常如下述之已知步驟製備。舉例而言，本發明光阻可藉由使光阻成分溶解於適當之溶劑中，而製成塗層組成物。該適當溶劑，例如，二甘醇醚諸如2-甲氧基乙基醚(二甘醇二甲醚 diglyme)、乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚；丙二醇單甲基醚丙烯酸酯；乳酸酯諸如乳酸乙酯或乳酸甲酯，較佳為乳酸乙酯；丙酸酯，尤其為丙酸甲酯、丙酸乙酯和乙基乙氧丙酸酯；乙二醇醚酯(cellosolve ester)諸如乙二醇單甲基醚乙酸酯；芳族烴諸如甲

： 苯或二甲苯；或酮類諸如甲基乙基酮、環己酮和 2-庚酮。光阻之固體含量典型為光阻組成物總重之 5 至 35 重量%。

本發明光阻可根據已知之步驟予以使用。雖然本發明光阻可如乾燥薄膜般施用，但是他們較佳為如同液體塗膜組成物般施用於基板上，藉由加熱去除溶劑來乾燥，較佳為乾燥到該塗層不具有黏性為止，透過光罩以活光輻射來曝光，視需要以曝光後烘烤產生或增進光阻塗層已曝光與未曝光區域間溶解度之不同，然後較佳為以鹼性水溶液顯影劑來顯影以形成凸版圖像。

本發明光阻所運用或加工之基板，可適當地為任何用於涉及光阻使用之基板，例如微電子晶圓。舉例而言，基板可為矽、二氧化矽或鋁-氧化鋁微電子晶圓。砷化鎵、陶瓷、石英、玻璃或銅基板亦可使用。用於液晶顯示器和其它平面顯示器應用之基板亦可適當地使用，例如，玻璃基板、氧化銻錫塗膜之基板等。

液體塗層之光阻組成物，可以任何標準方式，例如旋轉、浸泡或滾輪塗佈來使用。本發明光阻亦可如乾燥薄膜光阻般調配與施用，尤其為印刷電路板製造之應用。曝光的能量應足以有效活化對輻射線敏感系統之光活化成分，以在光阻塗層中製造圖案化圖像。合適之曝光能量一般範圍為 1 至 300mJ/cm²。如上所述，較佳之曝光波長係包括 300nm 以下，例如 248nm 以及其它諸如 EUV、電子束、IPL、x-射線等輻射線能量。合適之曝光後烘烤溫度為從約 50°C 或 50°C 以上，更特別為從約 50 至 140°C。對酸-硬化之負

型作用光阻而言，若需要，可於約 100 至 150°C 之溫度進行顯影後烘烤歷數分鐘或更久，以進一步固化凸版圖像。在顯影和任何顯影後固化之後，對於基板因顯影而裸露之表面可進行選擇性加工，例如化學性蝕刻或本技術領域已知之方法使無光阻的裸露基板區域平坦化。合適蝕刻劑係包括氫氟酸蝕刻溶液與電漿氣體蝕刻，例如氧電漿蝕刻。

本文所述之所有文件之內容以參考文獻之方式納入本文，且以下述非限定性實例例示說明本發明。

實施例 1：酸反應成分之製備

取大約 75 克之 IRN 77 離子交換樹脂加至 1000 克之乳酸乙酯中，將該混合物於室溫保持 5 天。分析地確定乳醯基乳酸乙酯(即"ELL")之存在，並藉由過濾從乳酸乙酯中移除離子交換樹脂。該溶液稱為添加溶液 1。

實施例 2：含添加溶液 1 之光阻樣品的製備

將對-羥基苯乙烯、苯乙烯及甲基丙烯酸第三丁酯之三元共聚物所組成之樹脂、二-(4-第三丁基苯基)鎰-2-三氟甲基苯磺酸鹽之光酸產生劑、乳酸四甲基銨之鹼性成分、全氯烷基磺酸銨之界面活性劑、氟化丙烯酸共聚物之界面活性劑混合，在乳酸乙酯溶劑中調配成 14.4% 固體(除了溶劑外之所有成分)以製備兩個光阻樣品，光阻 1 和 2。將酸反應產物溶液(如上述實施例 1 中所述之添加溶液 1)加至稱

為光阻 2 之樣品中。

此等光阻樣品用於使 150nm 分離線與 150nm 密集間格線成像。當與光阻 1 相比時，ELL(即乳醯基乳酸乙酯)含量的增加使光阻 2 之隔離線-密集線偏差明顯地改變。

樣品	ELL 含量	隔離線寬	密集線寬	隔離線-密集線偏差
光阻 1	1682 ppm	153.4 nm	161.3 nm	- 7.9 nm
光阻 2	5292 ppm	159.2 nm	235.9 nm	-76.7 nm

實施例 3：酸反應成分之製備

取 1944 克之乳酸乙酯至反應容器中，並冷卻至 5°C。容器開始攪動時，並加入 28 克之 25 重量%氫氧化四甲基銨溶液於反應容器一小時。取 28.025 克之 90 重量%乳酸溶液加入反應容器。5 小時後從容器中除移該溶液，並儲存於 -10°C，直到做光阻添加劑用之時。分析地確定有 6.7 重量%之 ELL 的存在。該溶液稱為添加溶液 2。

實施例 4：酸反應成分之製備

取 116.6 公斤之乳酸乙酯加於反應容器中。容器開始攪動時，並加入 1.677 公斤之 25 重量%氫氧化四甲基銨溶液與 1.681 公斤之 90 重量%乳酸溶液於反應容器。2 小時後從容器中除移該溶液，並儲存於 -1 至 10°C，直到做光阻添加劑用之時。分析地確定有 3.8 重量%之 ELL 的存在。該溶液稱為添加溶液 3。

實施例 5：酸反應成分之製備

取 272.2 公斤之乳酸乙酯加於反應容器中。容器開始攪動時，並加入 3.91 公斤之 25 重量%氫氧化四甲基銨溶液與 3.95 公斤之 90 重量%乳酸溶液於反應容器。1 小時後從容器中除移該溶液，並儲存於 -1 至 10°C，直到做光阻添加劑用之時。分析地確定有 2.7 重量%之 ELL 的存在。該溶液稱為添加溶液 4。

實施例 6：酸反應成分之製備

取 560 克之 25 重量%氫氧化四甲基銨溶液加至反應容器中，並冷卻至 8°C。緩慢地加入 153.679 克之 90 重量%乳酸溶液於反應容器中數小時。稱該溶液為 TMAH/LA 溶液。取 2000 克之乳酸乙酯加於另一個反應容器中，並冷卻至 10°C。容器開始攪動時，並將 35.681 克上述製備之 TMAH/LA 溶液加入反應容器。將另外 20.343 克 90 重量%乳酸溶液加於反應容器中。5 小時後從容器中除移該溶液，並儲存於 -10°C，直到做光阻添加劑用之時。分析地確定有 0.010 重量%之 ELL 的存在。該溶液稱為添加溶液 5。

實施例 7：含添加溶液 2、3、4 和 5 之光阻的製備

將對-羥基苯乙烯、苯乙烯及甲基丙烯酸第三丁酯之三元共聚物所組成之樹脂、二-(4-第三丁基苯基)鎰-2-三氟甲

基苯磺酸鹽之光酸產生劑、四甲基乳酸銨之鹼性成分、全氯烷基磺酸銨之界面活性劑、氟化丙烯酸共聚物之界面活性劑混合，在乳酸乙酯溶劑中調配成 12.9% 固體(除了溶劑外之所有成分)以製備四個光阻樣品(光阻 3、4、5 和 6)。改變乳酸四甲基銨、乳酸和乳酸乙酯添加至反應容器之次序以及反應溫度，以完成上述之四個不同 ELL 濃度之添加溶液(各別來自實施例 3 至 6 之添加溶液 2、3、4 和 5)。加入添加溶液於光阻樣品 3、4、5 和 6。該光阻樣品用於使線寬為 180nm 之隔離線及線間距離為 280nm、線寬為 180nm 之線成像。

樣品	ELL 含量 (ppm)	隔離線之線寬 (nm)	密集線之線寬 (nm)	隔離線-密集線偏差 (nm)
光阻 3	30	181	178	3
光阻 4	729	182	178	4
光阻 5	1148	185	179	6
光阻 6	1360	182	173	9

實施例 8

將對-羥基苯乙烯、苯乙烯及甲基丙烯酸第三丁酯之三元共聚物所組成之樹脂、二-(4-第三丁基苯基)銨-2-三氟甲基苯磺酸鹽之光酸產生劑、四甲基乳酸銨之鹼性成分、全氯烷基磺酸銨之界面活性劑、氟化丙烯酸共聚物之界面活性劑混合，在乳酸乙酯溶劑中調配成 11.9% 固體(除了溶劑外之所有成分)以製作一系列光阻套組(batch)。這些不同乳酸四甲基銨與乳酸乙酯溶液，各使用含有不同 ELL 含量以

- 製備此等套組，因此該光阻樣品間之 ELL 含量各不相同。
使用如實施例 1 相同之技術量測隔離線-密集線偏差。

樣品	ELL 含量 (ppm)	隔離線-密集 線偏差
光阻 7	2316	13
光阻 8	2022	12.5
光阻 9	1634	4.8
光阻 10	2087	5.4
光阻 11	1896	7.5
光阻 12	1285	3.5
光阻 13	1115	5.4
光阻 14	2213	11

本發明之以上描述僅做為其說明之用，且應明瞭可在不影響如下述申請專利範圍所界定之本發明之精神與範疇下進行變化與修改。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

本發明光阻除含有一種或一種以上樹脂及光活化成分外，另添加有酸反應成分。本發明之較佳光阻可提供經加工之基板，例如具有所欲之隔離線-密集線偏差值之微電子晶圓。本發明之尤其較佳光阻係經化學放大之正型光阻，且含有且除了含有酸反應成分外，尚含有酯系溶劑，例如乳酸乙酯或丙二醇甲基醚乙酸酯。

六、英文發明摘要：

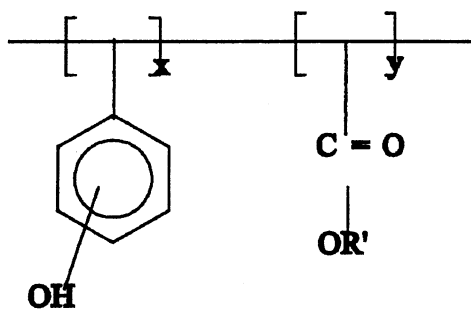
Photoresists of the invention contain an added acid reaction component together with one or more resins and a photoactive component. Preferred photoresists of the invention can provide processes substrates such as microelectronic wafers with desired iso-dense bias values. Particularly preferred photoresists of the invention are chemically-amplified positive-acting resists and contain an ester-based solvent such as ethyl lactate or propylene glycol methyl ether acetate in addition to the acid reaction component.

七、指定代表圖：本案無圖式。

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



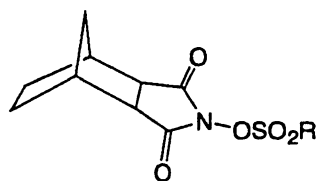
在 248nm 成像之化學放大型正光阻。此等尤其較佳之樹脂，係包括：i)以乙烯酚和丙烯酸烷酯做為聚合單元之聚合物，其中經聚合之丙烯酸烷酯單元在光酸存在下進行脫封阻反應。可進行光酸誘發之反應的例示性丙烯酸烷酯，係包括例如，丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、環戊基(甲基)丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙基苯酯、丙烯酸甲基金剛烷酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷酯，及其它可進行光酸誘發之反應之丙烯酸非環狀烷酯和丙烯酸脂環酯，例如美國專利 6042997 與 5492793 號，其內容合併於此作為參考文獻；ii)以乙烯酚、環上無羥基或羧酸取代基且視需要可經取代之乙烯苯(例如，苯乙烯)、以及丙烯酸烷酯(例如前文聚合物 i)乙節中所述者)做為聚合單元之聚合物，此等聚合物如於美國專利 6042997 號所描述者，其內容合併於此作為參考文獻；及 iii)含有包括可與光酸反應之縮醛或縮酮基團之重複單元及視需要可含有芳族重複單元(例如苯基或酚系基團)之聚合物；諸如美國專利 5929176 與 6090526 號所述之聚合物，該等專利內容合併於此作為參考文獻。

2) 用於在大於 300nm(例如 365nm)成像之酚系樹脂。該含有用於正型作業系統(positive-working system)的酚醛樹脂之樹脂，合適地與重氮基萘醌光活化成分合併使用。

3) 實質上或完全不含苯基或其它芳基之樹脂，係可提供尤其適於在 200 nm 以下(例如 193 nm)波長成像之化學放大型正光阻。此等種類之特佳樹脂乃包括：i) 含有非芳族環狀烯烴(環內雙鍵)聚合單元之聚合物，例如視需要經

量分佈為約 2 或小於 2。非酚樹脂，例如，丙烯酸烷酯(例如丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯)與乙烯脂環(例如乙烯基降萜基或乙烯基環己醇)之共聚物，亦可做為本發明組成物中之樹脂接合劑。該共聚物亦可由該自由基聚合或其它已知步驟予以製備，並適當地具有從約 8000 至約 50000 之 M_w ，及約 3 或小於 3 之分子量分佈。

本發明之光阻組成物亦含有光酸產生劑(即"PAAG")，光酸產生劑之量以暴露於光活化輻射下，足以使光阻塗層產生潛像者為宜。較佳使用可在 193nm 和 248nm 成像之 PAAGs，係包括 O-醯亞胺基磺酸，例如，如下式之化合物：



其中 R 為樟腦基、金剛烷基、烷基(例如 C_{1-12} 烷基)與全氟烷基(例如全氟(C_{1-12} 烷基))，尤其為全氟辛烷磺酸根、全氟壬烷磺酸根等。特別較佳為 PAAG 係為 N[(全氟辛烷磺醯基)氧基]-5-降萜烯-2,3-二甲醯亞胺。

磺酸化合物亦為合適之 PAAGs，尤其為磺酸鹽。兩個合適用在 193nm 和 248nm 成像之製劑，係如下式之 PAAG1 和 2：

十、申請專利範圍：

1. 一種光阻組成物，係包括：
一溶質部分，係包括
 - i) 一種或一種以上之樹脂；
 - ii) 一種或一種以上之光酸產生劑類化合物；及
 - iii) 一種或一種以上之酸反應成分。
2. 如申請專利範圍第 1 項之光阻，其中該一種或一種以上之酸反應成分為一種或一種以上有機酸之反應產物。
3. 如申請專利範圍第 2 項之光阻，其中該一種或一種以上之有機酸具有羧酸部份。
4. 如申請專利範圍第 1 項之光阻，其中該酸反應成分為乳酸或乙酸之反應產物。
5. 如申請專利範圍第 1 項之光阻，其中該一種或一種以上之樹脂包含酚系基團；或該一種或一種以上之樹脂至少大體上不含芳基。
6. 如申請專利範圍第 1 項之光阻，其中該光阻包括溶劑成分，該溶劑成分含有乳酸乙酯與/或丙二醇甲基醚乙酸酯。
7. 如申請專利範圍第 1 項之光阻，其中該一種或一種以上之酸反應成分係選自一種或一種以上酸之二聚體、一種或一種以上酸之三聚體，以及經保護形式的酸所組成之群組。
8. 如申請專利範圍第 1 項之光阻組成物，其中該一種或一種以上之酸反應成分包括含量佔該光阻組成物總固體

之至少 0.1 重量%的乳醯基乳酸乙酯。

9. 如申請專利範圍第 8 項之光阻組成物，其中該乳醯基乳酸乙酯係以佔該光阻組成物總固體之至少 0.5 重量%的含量存在。
10. 如申請專利範圍第 8 項之光阻組成物，其中該乳醯基乳酸乙酯係以佔該光阻組成物總固體之至少 0.2 重量%的含量存在。
11. 一種光阻組成物，包括：
 - i) 一種或一種以上之樹脂；
 - ii) 一種或一種以上之光酸產生劑類化合物；及
 - iii) 含有乳醯基乳酸乙酯之添加成分。
12. 一種形成光阻凸版圖像之方法，係包括：
 - (a) 施加如申請專利範圍第 1 項之光阻組成物之塗層於基板上；
 - (b) 使該光阻塗層暴露於圖案化之活化輻射，且顯影該經曝光之光阻層以提供凸版圖像。
13. 提供一種具有所欲之隔離線-密集線偏差值之光阻的方法，係包括提供包括於光阻組成物之溶質部分中之足量之一種或一種以上酸反應產物，以提供所欲之隔離線-密集線偏差值。
14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該一種或一種以上之酸反應成分係選自一種或一種以上酸之二聚體、一種或一種以上酸之三聚體，以及經保護形式的酸所組成之群組。

15. 一種製品，其於至少一表面具有如申請專利範圍第 1 項之光阻組成物之塗層。