



(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 I533089 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：100139414 (22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 28 日
 (51)Int. Cl. : G03F7/039 (2006.01) H01L21/027 (2006.01)
 (30)優先權：2010/11/15 美國 12/946,232
 (71)申請人：萬國商業機器公司(美國) INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION (US)
 美國
 (72)發明人：陳寬濟 CHEN, KUANG-JUNG (US)；劉森 LIU, SEN (CN)；黃梧頌 HUANG, WU-SONG (US)；李維新 LI, WAI KIN (TW)
 (74)代理人：陳長文
 (56)參考文獻：
 TW 200836002A TW 201033749A1
 CN 1782876A
 審查人員：韓薰蘭
 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

用於負定像之光阻劑成分及使用此光阻劑成分之圖案形成方法

PHOTORESIST COMPOSITION FOR NEGATIVE DEVELOPMENT AND PATTERN FORMING METHOD USING THEREOF

(57)摘要

本發明係關於一種能夠負定像之光阻劑組成物及一種使用此光阻劑組成物之圖案形成方法。光阻劑組成物包括成像聚合物及輻射敏感性產酸劑。成像聚合物包括第一單體單元及第二單體單元，該第一單體單元具有側基酸不穩定(pendant acid labile)部分，該第二單體單元含有反應性醚(reactive ether)部分、異氰化物(isocyanide)部分或異氰酸酯(isocyanate)部分。圖案形成方法使用有機溶劑顯影劑來選擇性地移除光阻劑組成物之光阻劑層之未曝露區域，以形成光阻劑層之圖案化結構。光阻劑組成物及圖案形成方法尤其可用於使用 193nm(ArF)微影製程在半導體基板上形成材料圖案。

The present invention relates to a photoresist composition capable of negative development and a pattern forming method using the photoresist composition. The photoresist composition includes an imaging polymer and a radiation sensitive acid generator. The imaging polymer includes a first monomeric unit having a pendant acid labile moiety and a second monomeric unit containing a reactive ether moiety, an isocyanide moiety or an isocyanate moiety. The patterning forming method utilizes an organic solvent developer to selectively remove unexposed regions of a photoresist layer of the photoresist composition to form a patterned structure in the photoresist layer. The photoresist composition and the pattern forming method are especially useful for forming material patterns on a semiconductor substrate using 193nm (ArF) lithography.

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；惟已有申請案號者請填寫)

※ 申請案號：100139414

※ 申請日期：100 年 10 月 28 日

※IPC 分類：G03F 7/039, H01L 21/027

一、發明名稱：(中文/英文)

用於負定像之光阻劑成分及使用此光阻劑成分之圖案形成方法
/PHOTORESIST COMPOSITION FOR NEGATIVE DEVELOPMENT AND
PATTERN FORMING METHOD USING THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種能夠負定像之光阻劑組成物及一種使用此光阻劑組成物之圖案形成方法。光阻劑組成物包括成像聚合物及輻射敏感性產酸劑。成像聚合物包括第一單體單元及第二單體單元，該第一單體單元具有側基酸不穩定(pendant acid labile)部分，該第二單體單元含有反應性醚(reactive ether)部分、異氰化物(isocyanide)部分或異氰酸酯(isocyanate)部分。圖案形成方法使用有機溶劑顯影劑來選擇性地移除光阻劑組成物之光阻劑層之未曝露區域，以形成光阻劑層之圖案化結構。光阻劑組成物及圖案形成方法尤其可用於使用 193 nm (ArF)微影製程在半導體基板上形成材料圖案。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a photoresist composition capable of negative development and a pattern forming method using the photoresist composition. The photoresist composition includes an imaging polymer and a radiation sensitive acid generator. The imaging polymer includes a first monomeric unit having a pendant acid labile moiety and a second monomeric unit containing a reactive ether moiety, an

isocyanide moiety or an isocyanate moiety. The patterning forming method utilizes an organic solvent developer to selectively remove unexposed regions of a photoresist layer of the photoresist composition to form a patterned structure in the photoresist layer. The photoresist composition and the pattern forming method are especially useful for forming material patterns on a semiconductor substrate using 193nm (ArF) lithography.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體而言係關於微影製程，且更特定言之，本發明係關於一種能夠使用有機溶劑作為顯影劑進行負定像之光阻劑組成物。本發明亦涉及一種使用此種光阻劑組成物之圖案形成方法。

【先前技術】

微影製程為使用光將幾何圖案自光罩轉移至諸如矽晶圓之基板之製程。在微影製程中，首先在基板上形成光阻劑層。烘焙基板以移除光阻劑層中殘餘的任何溶劑。隨後，將光阻劑經由具有所要圖案之光罩曝露於光化輻射源。輻射曝光在光阻劑之曝露區域中引起化學反應且輻射曝光產生對應於光阻劑層中遮罩圖案之潛影。接著，光阻劑定像於顯影劑溶液（通常，為水性鹼溶液）中，以形成光阻劑層之圖案。隨後，可將圖案化光阻劑用作用於基板上後續製造製程（諸如，沉積、蝕刻或離子注入製程）之遮罩。

存在兩種類型光阻劑：正光阻劑及負光阻劑。正光阻劑最初不溶於顯影劑溶液中。在曝光後，光阻劑之曝露區域變為可溶於顯影劑溶液中，且隨後在後續定像步驟中藉由顯影劑溶液選擇性地移除該曝露區域。正光阻劑之未曝露區域保持於基板上以形成光阻劑層之圖案。因此，光阻劑之曝露區域之選擇性移除稱為「正定像」。

負光阻劑以相反方式作用。負光阻劑最初可溶於顯影劑溶液中。曝露於輻射通常會引發交聯反應，該交聯反應使負光阻劑之曝露區域變為不溶於顯影劑溶液中。在後續定像步驟中，藉由顯影劑溶液選擇性地移除負光阻劑之未曝露區域，留下基板上之曝露區域以形成圖案。與「正定像」相反，「負定像」代表選擇性地移除光阻劑之未曝露區域之製程。

大多數用於193 nm微影製程之商業光阻劑為正光阻劑。然而，隨半導體程式變得更小，由於用以形成溝槽及通孔之暗視場遮罩之光學圖像對比度不足，使得使用傳統正光阻劑搭配水性鹼性顯影劑之方法來洗印較小特徵結構（諸如，小尺寸之溝槽及通孔）已變得更具挑戰性。因此，需要可洗印較小特徵結構（尤其，小尺寸之溝槽及通孔）之光阻劑組成物及圖案形成方法。

【發明內容】

本發明提供一種能夠使用有機溶劑顯影劑進行負定像之光阻劑組成物。本發明亦提供一種能夠洗印小尺寸溝槽及通孔之圖案形成方法。

在一個態樣中，本發明係關於一種能夠負定像之光阻劑組成物。該成分包括成像（imaging）聚合物及輻射敏感性產酸劑。成像聚合物包括：第一單體單元及第二單體單元，該第一單體單元具有側基酸不穩定部分，該第二單體單元含有反應性醚部分、異氰化物部分或異氰酸酯部分。

在另一個態樣中，本發明係關於一種能夠負定像之光阻劑組成物。該成分包括聚合物、輻射敏感性產酸劑及組分。聚合物含有單體單元，該單體單元具有側基酸不穩定部分。組分含有醇部分、反應性醚部分、異氰化物部分或異氰酸酯部分。

在又一個態樣中，本發明係關於一種在基板上形成圖案化材料結構之方法。該方法包括以下步驟：提供具有材料層之基板；將光阻劑組成物塗覆於基板以在材料層上形成光阻劑層，該光阻劑組成物包含成像聚合物及輻射敏感性產酸劑，該成像聚合物包含：第一單體單元及第二單體單元，該第一單體單元具有側基酸不穩定部分，該第二單體單元含有伯醇部分、仲醇部分、反應性醚部分、異氰化物部分或異氰酸酯部分；將基板在圖案位置處曝露於輻射，藉此在輻射下的光阻劑層之曝露區域中藉由輻射敏感性產酸劑產生酸；以及，使光阻劑層與顯影劑接觸，該顯影劑包含有機溶劑，藉此藉由顯影劑溶液選擇性地移除光阻劑層之未曝露區域，以形成光阻劑層之圖案化結構。

在又一個態樣中，本發明係關於一種在基板上形成圖案化材料結構之方法。該方法包括以下步驟：提供具有材料層之基板；將光阻劑組成物塗覆於基板以在材料層上形成光阻劑層，該光阻劑組成物包含聚合物、輻射敏感性產酸劑及組分，該聚合物包含單體單元，該單體單元具有側基酸不穩定部分，且該組分包含醇部分、反應性醚部分、異氰化物部分或異氰酸酯部分；將基板在圖案位置處曝露於輻射，藉此在

輻射下的光阻劑層之曝露區域中藉由輻射敏感性產酸劑產生酸；以及，使光阻劑層與顯影劑接觸，該顯影劑包含有機溶劑，藉此藉由顯影劑溶液選擇性地移除光阻劑層之未曝露區域，以形成光阻劑層之圖案化結構。

【實施方式】

應理解，當提及諸如層之元件「在另一個元件上」或「在另一個元件上方」時，該元件可為直接位於另一個元件上或該兩元件之間可存在中間元件。相反地，當將元件認為是「直接在另一個元件上」或「直接在另一個元件上方」時，該兩元件之間不存在中間元件。

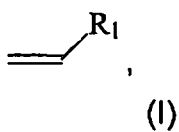
如上所述，大多數用於193 nm微影製程之商業光阻劑為正光阻劑。隨著特徵結構大小變得愈來愈小，已變得更難以使用傳統正光阻劑來洗印小尺寸溝槽及通孔。為使用正光阻劑形成溝槽及通孔，需要使用暗視場遮罩。然而，暗視場遮罩之光學圖像對比度隨溝槽及通孔之特徵結構大小變小而減弱。

另一方面，可使用明視場遮罩用負光阻劑來洗印溝槽及通孔。與暗視場遮罩之光學圖像對比度相比，明視場遮罩之光學圖像對比度更好。因此，使用負光阻劑洗印較小溝槽及通孔較具有優勢。然而，由於傳統負光阻劑係基於曝光所致交聯反應來產生溶解反差比，與鹼性顯影劑一起用以形成圖像，所以傳統負光阻劑通常遭受不良解析度及微橋聯。

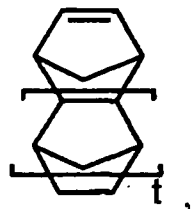
近來，使用用於負定像之傳統正光阻劑之圖案形成方法已變得流行。類似於使用正光阻劑之傳統方法，該方法依賴於去保護機制，以在光阻劑層中之曝露區域與未曝露區域之間形成溶解反差比。然而，隨後將有機溶劑（而非水性鹼性顯影劑）用於該方法中作為用於負定像之顯影劑，該顯影劑選擇性地移除光阻劑層之未曝露區域。由於曝露區域中之光阻劑通常在有機溶劑顯影劑中具有一些溶解性，所以該方法在定像步驟後可能遭受厚度損耗。

本發明提供一種可用於洗印小尺寸溝槽及通孔之用於負定像之光阻劑組成物。本發明中之成分將去保護機制與交聯機制組合，以在曝露區域與未曝露區域之間達成較高溶解反差比，同時防止光阻劑層在定像步驟中之厚度損耗。經由將酸不穩定部分及可交聯部分兩者併入光阻劑組成物中來達成此舉。

在一個實施例中，本發明之光阻劑組成物包括成像聚合物及輻射敏感性產酸劑。成像聚合物包括第一單體單元及第二單體單元，該第一單體單元具有側基酸不穩定部分，該第二單體單元含有可交聯部分。第一單體單元及第二單體單元係源自單體，該等單體具有可聚合部分。可聚合部分之實例可包括：



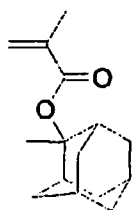
其中， R_1 表示氫、1至20個碳之線性或支鏈烷基、1至20個碳之半氟化或全氟化線性或支鏈烷基或CN；以及



(II)

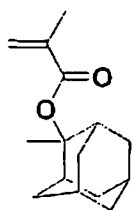
其中 t 為 0 至 3 的整數。

第一單體單元中之酸不穩定部分可為三級烷基碳酸酯、三級烷基酯、三級烷基醚、縮醛及縮酮中之一者。較佳地，第一單體單元中之酸不穩定部分為三級烷基酯。可構成第一單體單元之單體實例可包括（但不限於）：



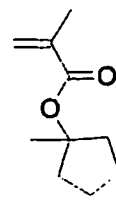
(III)

(MAdMA)



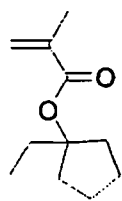
(IV)

(EAdMA)



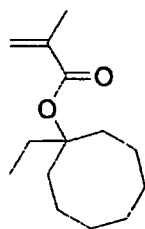
(V)

(McpMA)



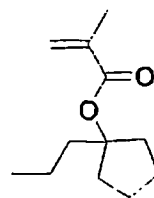
(VI)

(EcpMA)



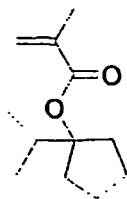
(VII)

(EcoMA)



(VIII)

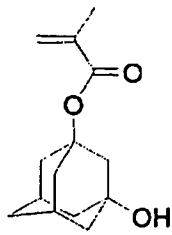
(BcpMA)



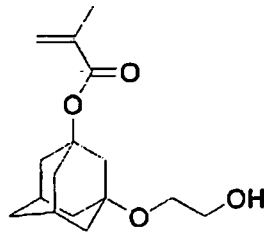
(IX)

(PcpMA)

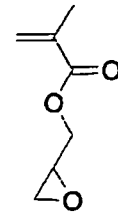
第二單體單元含有可交聯部分，諸如反應性醚部分、異氰化物部分或異氰酸酯部分。較佳地，反應性醚部分為環氧化物。可交聯部分可與去保護的第一單體單元及/或另一個可交聯部分反應，以使成像聚合物交聯。可構成第二單體單元之單體實例可包括（但不限於）：



(X)

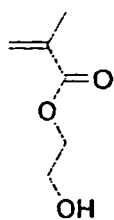
(HdMA)

(XI)

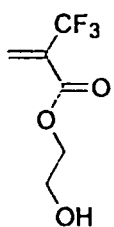
(HEAdMA)

(XII)

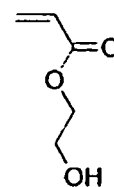
(GMA)



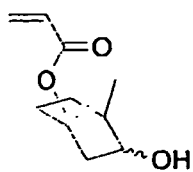
(XIII)



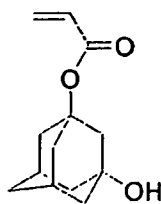
(XIV)



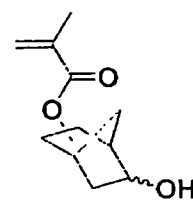
(XV)



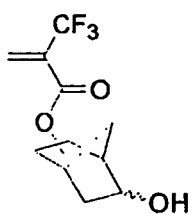
(XVI)



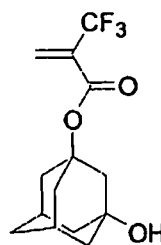
(XVII)



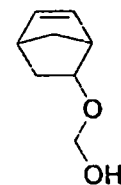
(XVIII)



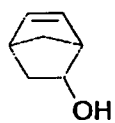
(XIX)



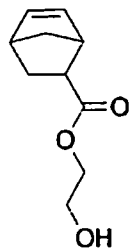
(XX)



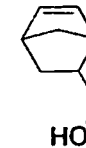
(XXI)



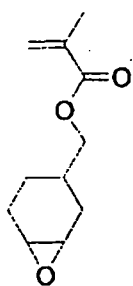
(XXII)



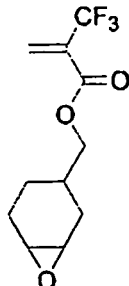
(XXIII)



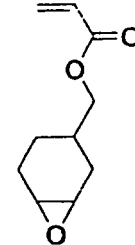
(XXIV)



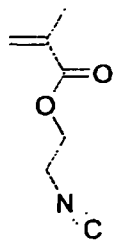
(XXV)



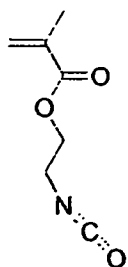
(XXVI)



(XXVII)

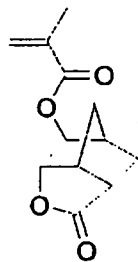


(XXVIII)

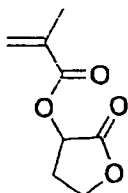


(XXIX)

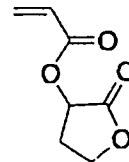
可選地，本發明之成像聚合物可包括第三單體單元，該第三單體單元允許進一步調整各種示例性實施例中之（例如）溶解性質、熱學性質及抗蝕刻性。較佳地，第三單體單元元含有內酯部分。此種第三單體之實例可包括（但不限於）：



(XXX)

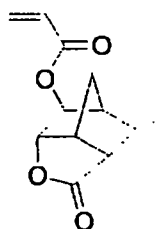


(XXXI)

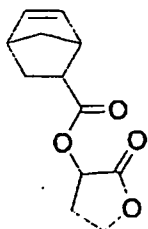


(XXXII)

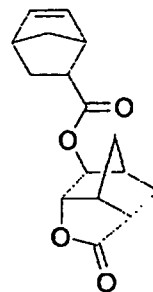
(NLM)



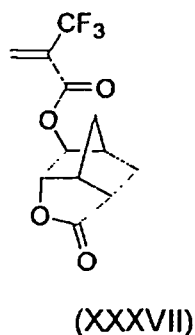
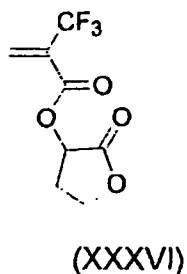
(XXXIII)



(XXXIV)



(XXXV)



輻射敏感性產酸劑（亦稱為光酸產生劑 (photoacid generator; PAG)）為在曝露於輻射後即產生酸之化合物。本發明之PAG可能為鎬鹽、琥珀醯亞胺衍生物、重氮化合物、硝基苄基化合物等中之一者。為使酸擴散最小化而獲得高解析能力，PAG可能係如此以至該等PAG在曝露於輻射後即產生龐大酸。此等龐大酸可包括至少4個碳原子。

可用於本發明之較佳PAG為鎬鹽（諸如，碘鎬鹽或銻鹽）及/或琥珀醯亞胺衍生物。在本發明之各種示例性實施例中，較佳PAG可包括：全氟丁基磺酸4-(1-丁氧基苄基)四氫噻吩、全氟丁基磺酸三苄基銻、全氟丁基磺酸叔丁基苄二苄基銻、全氟辛基磺酸4-(1-丁氧基苄基)四氫噻吩、全氟辛基磺酸三苄基銻、全氟辛基磺酸叔丁基苄二苄基銻、全氟丁基磺酸二(叔丁基苄基)碘、全氟己基磺酸二(叔丁基苄基)碘、全氟乙基環己烷磺酸二(叔丁基苄基)碘、樟腦磺酸二(叔丁基苄基)碘及全氟丁基磺醯基氧雜雙環[2.2.1]-庚-5-烯-2,3-二甲醯亞胺。該等PAG中之任何PAG可單獨使用或以兩個或兩個以上之混合物使用。氟化PAG及無氟PAG兩者均可用於本發明中。

將視用於將光阻劑圖案化之輻射而選擇特定 PAG。當前，PAG 現可用於各種不同的光波長，自可見範圍至極端的 UV 範圍。較佳地，PAG 為適用於 193 nm (ArF) 微影製程之 PAG。

本發明之光阻劑組成物可進一步包括溶劑及其他效能增強添加劑，例如淬滅劑及介面活性劑。為熟習此項技術者所熟知之溶劑可用於本發明之各種示例性實施例之光阻劑組成物。此等溶劑可用以溶解成像聚合物及光阻劑組成物之其他組分。此等溶劑之說明性實例可包括（但不限於）：醚、乙二醇醚、芳香烴、酮、酯等。亦涵蓋包括上述溶劑之混合物之溶劑系。合適的乙二醇醚包括：2-甲氧基乙基醚（二乙二醇二甲醚）、乙二醇一甲基醚、丙二醇一甲基醚、丙二醇一甲基醚乙酸酯（propylene glycol monomethylether acetate; PGMEA）等。合適的芳香烴溶劑包括：甲苯、二甲苯及苯。酮之實例包括：甲基異丁基酮、2-庚酮、環庚酮及環己酮。醚溶劑之實例為四氫呋喃，而乳酸乙酯及乙氧基丙酸乙酯為可用於本發明之酯溶劑之實例。

可用於本發明之光阻劑組成物之淬滅劑可包含清除微量酸，而不會對正光阻劑之效能有過度影響之弱鹼。可用於本發明之淬滅劑之說明性實例包括（但不限於）：脂族胺、芳香胺、羧酸鹽、氫氧化物或上述物質之組合等。

可用於光阻劑組成物之可選的介面活性劑包括能夠改良本發明之化學放大光阻劑組成物之塗層均質性的任何介面活性劑。說明性實例包括：含氟介面活性劑（諸如，3M之

FC-4430[®]) 及含矽氧烷介面活性劑 (諸如 , Union Carbide 之 Silwet[®] 系列) 。

除了上述組分之外 , 光阻劑組成物亦可包括其他組分 (諸如 , 光敏劑) 及 / 或其他添加劑。若需要 , 則可使用組分之組合物或混合物 (例如 , 光敏劑及鹼) 。可選的光敏劑較佳地為能夠在 193 nm (ArF) 微影製程中吸收輻射之含有發色團之光敏劑。此等化合物之說明性實例包括 (但不限於) : 9-蒽甲醇、香豆素、9,10-雙(三甲氧矽基乙炔基)蒽及含有該等發色團之聚合物。

在本發明之各種示例性實施例中 , 本發明之光阻劑組成物可包括 : 約 1 wt. % 至約 30 wt. % (更佳地 , 約 3 wt. % 至約 15 wt. %) 之成像聚合物 ; 約 0.5 wt. % 至約 30 wt. % (更佳地 , 約 0.5 wt. % 至約 15 wt. %) 之輻射敏感性產酸劑 (根據成像聚合物之總重量計算) ; 以及溶劑 , 該溶劑通常可以佔成分約 70 wt. % 至約 99 wt. % (更佳地 , 約 85 wt. % 至約 97 wt. %) 之量存在。

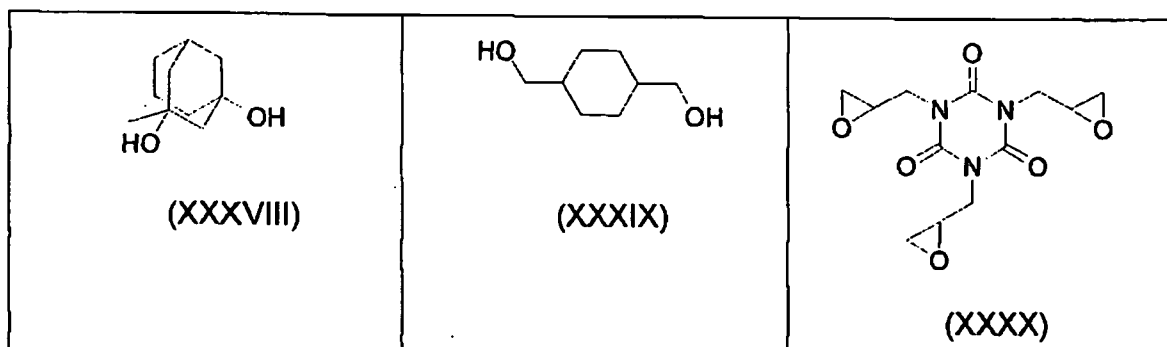
在各種示例性實施例中 , 光阻劑組成物可進一步包含淬滅劑 , 該淬滅劑通常可以約 0.1 wt. % 至約 10.0 wt. % (根據成像聚合物之總重量計算) 之量存在 ; 以及介面活性劑 , 該介面活性劑通常可以約 0.001 wt. % 至約 1.0 wt. % (根據成像聚合物之總重量計算) 之量存在。當使用光敏劑時 , 該光敏劑較佳地以約 0.001 wt. % 至約 8 wt. % (根據成像聚合物之總重量計算) 之量存在。

應注意，以上所給予的量為示例性的，且在本文中亦可使用通常用於微影行業中的上述組分中之各組分之其他量。

在另一個實施例中，本發明之光阻劑組成物包括聚合物、輻射敏感性產酸劑及組分。聚合物包括單體單元，該單體單元具有側基酸不穩定部分。組分包括可交聯部分，諸如醇部分、反應性醚部分、異氰化物部分或異氰酸酯部分。

具有側基酸不穩定部分之單體單元可能與上述第一單體單元相同。因此，以上所給予的第一單體之所有實例可用於形成單體單元。類似地，該輻射敏感性產酸劑可能與上述各種示例性實施例中之輻射敏感性產酸劑相同。

含有可交聯部分之組分可能為聚合物或小化合物。組分可與聚合物上之去保護的單體單元反應，以使聚合物交聯。組分上之醇部分可能為伯醇基、仲醇基或叔醇基。組分上之反應性醚部分較佳地為環氧化物。當組分為聚合物時，聚合物組分含有至少一個單體單元，該單體單元具有醇部分、反應性醚部分、異氰化物部分或異氰酸酯部分。此種聚合物組分之實例為GMA之均聚物。當組分為小化合物時，該組分較佳地含有至少兩個可交聯的部分。此種小化合物組分之實例可包括：



光阻劑組成物可進一步包括溶劑及其他效能增強添加劑，例如上述各種示例性實施例中之淬滅劑、介面活性劑及光敏劑。

在本發明之各種示例性實施例中，本發明之光阻劑組成物可包括：約1 wt. %至約30 wt. %（更佳地，約3 wt. %至約15 wt. %）之聚合物；約0.5 wt. %至約30 wt. %（更佳地，約0.5 wt. %至約15 wt. %）之輻射敏感性產酸劑（根據聚合物之總重量計算）；約1 wt. %至約30 wt. %（更佳地，約2 wt. %至約10 wt. %）之組分（根據聚合物之總重量計算）；以及溶劑，該溶劑通常可以佔成分約70 wt. %至約99 wt. %（更佳地，約85 wt. %至約97 wt. %）之量存在。

在各種示例性實施例中，光阻劑組成物可進一步包含淬滅劑，該淬滅劑通常可以約0.1 wt. %至約10.0 wt. %（根據聚合物之總重量計算）之量存在；以及介面活性劑，該介面活性劑通常可以約0.001 wt. %至約1.0 wt. %（根據聚合物之總重量計算）之量存在。當使用光敏劑時，該光敏劑較佳地以約0.001 wt. %至約8 wt. %（根據聚合物之總重量計算）之量存在。

本發明亦涵蓋使用所述光阻劑組成物在基板上形成圖案化的材料特徵之方法。在一個實施例中，此種方法包括以下步驟：提供具有材料層之基板；將光阻劑組成物塗覆於基板以在材料層上形成光阻劑層，該光阻劑組成物包含成像聚合物及輻射敏感性產酸劑，該成像聚合物包含：第一單體單元及第二單體單元，該第一單體單元具有側基酸不穩定部分，

該第二單體單元含有伯醇部分、仲醇部分、反應性醚部分、異氰化物部分或異氰酸酯部分；將基板在圖案位置處曝露於輻射，藉此在輻射下的光阻劑層之曝露區域中藉由輻射敏感性產酸劑產生酸；以及，使光阻劑層與顯影劑接觸，該顯影劑包含有機溶劑，藉此藉由顯影劑溶液選擇性地移除光阻劑層之未曝露區域以形成光阻劑層之圖案化結構。

在另一個實施例中，此種方法包括以下步驟：提供具有材料層之基板；將光阻劑組成物塗覆於基板以在材料層上形成光阻劑層，該光阻劑組成物包含聚合物、輻射敏感性產酸劑及組分，該聚合物包含單體單元，該單體單元具有側基酸不穩定部分，且該組分包含醇部分、反應性醚部分、異氰化物部分或異氰酸酯部分；將基板在圖案位置處曝露於輻射，藉此在輻射下的光阻劑層之曝露區域中藉由輻射敏感性產酸劑產生酸；以及，使光阻劑層與顯影劑接觸，該顯影劑包含有機溶劑，藉此藉由顯影劑溶液選擇性地移除光阻劑層之未曝露區域以形成光阻劑層之圖案化結構。

在本發明之各種示例性實施例中，基板適當地為習知地用於涉及光阻劑之製程中之任何基板。例如，基板可以為矽、氧化矽、鋁-氧化鋁、砷化鎵、陶瓷、石英、銅或上述物質之任何組合，基板包括多個層。基板可以包括一或更多半導體層或結構且該基板可以包括半導體元件之有效部分或可操作部分。

材料層可能為金屬導體層、陶瓷絕緣體層、半導體層或其他材料，視製程階段及用於目標產品之所要材料組而定。本

發明之光阻劑組成物尤其可用於微影製程，該等微影製程用於製造半導體基板上之積體電路。本發明之光阻劑組成物可用於微影製程中，以形成圖案化材料層結構，諸如可用於積體電路裝置中之金屬配線、用於接觸件或通孔之孔、絕緣部分（例如，鑲嵌溝槽或淺溝槽隔離）、用於電容器結構之溝槽、用於電晶體之離子注入式半導體結構等。

在一些情況下，可將底部抗反射塗層及/或下層塗層（例如，平坦化下層）塗覆於光阻劑層與材料層之間。在其他情況下，可將頂部抗反射塗層塗覆於光阻劑層上。本發明既不限於抗反射塗層及/或下層材料之用途也不限於彼等塗層或材料之特定成分。

實際上可藉由任何標準手段（包括旋塗）形成光阻劑層。可烘焙光阻劑層（塗覆後烘焙(post applying bake; PAB)）以自光阻劑移除任何溶劑且改良光阻劑層之附著性。光阻劑層之PAB溫度之較佳範圍為約70°C至約150°C，更佳地，自約90°C至約130°C。第一層厚度之較佳範圍為約20 nm至約400 nm，更佳地，自約30 nm至約300 nm。

隨後，將光阻劑層在圖案位置處曝露於所要輻射。用於本發明之輻射可以為可見光、紫外線(UV)、超紫外線(EUV)及電子束(E-beam)。更佳的為，輻射之成像波長為約248 nm、193 nm或13 nm。更佳的為，輻射之成像波長為約193 nm (ArF雷射)。經由置放於光阻劑層上方之遮罩進行在圖案位置處的曝光。

在所要的圖案位置處之曝光後，通常烘焙光阻劑層（曝光後烘焙(post exposure bake; PEB)）以進一步完成酸催化反應且增強曝光後圖案之對比度。PEB溫度之較佳範圍為約70°C至約150°C，更佳地，自約90°C至約130°C。在一些情況下，由於對於某些化學物質（諸如，縮醛化學物質及縮酮化學物質），光阻劑聚合物之去保護在室溫下進行，所以可能可避免PEB步驟。曝光後烘焙較佳地進行約30秒至5分鐘。

在PEB（若有）後，藉由使光阻劑層與顯影劑接觸來獲得（定像）具有所要圖案之光阻劑結構，該顯影劑包含有機溶劑。較佳地，顯影劑係選自以下物質組成之群組：醚、乙二醇醚、芳香烴、酮、酯及上述溶劑中之兩個或兩個以上溶劑之組合物。合適的乙二醇醚包括：2-甲氧基乙基醚（二乙二醇二甲醚）、乙二醇一甲基醚、丙二醇一甲基醚、丙二醇一甲基醚乙酸酯(PGMEA)等。合適的芳香烴溶劑包括：甲苯、二甲苯及苯。酮之實例包括：甲基異丁基酮、2-庚酮、環庚酮及環己酮。醚溶劑之實例為四氫呋喃，而乳酸乙酯、乙酸正丁酯及乙氧基丙酸乙酯(EEP)為可用於本發明之酯溶劑之實例。更佳地，顯影劑為2-庚酮、PGMEA或EEP。顯影劑選擇性地溶解未曝露於輻射之光阻劑之區域。因此，本發明中之定像步驟為「負定像」步驟。

可選地，本發明之方法可進一步包括以下步驟：在定像步驟後用第二有機溶劑清洗光阻劑層。在光阻劑定像後，由於殘餘物在顯影劑中之低溶解性，一些殘餘物可殘留於基板上。用第二有機溶劑清洗以移除殘餘物並提供清晰的光阻劑

成像。較佳地，第二有機溶劑具有比顯影劑略高的極性。此種第二有機溶劑之實例可包括（但不限於）：1-丁醇、甲醇、乙醇、1-丙醇、乙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-丙二醇、1-甲基-2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、4-庚醇、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、2,4-二甲基-3-戊醇、3-乙基-2-戊醇、1-甲基環戊醇、2-甲基-1-己醇、2-甲基-2-己醇、2-甲基-3-己醇、3-甲基-3-己醇、4-甲基-3-己醇、5-甲基-1-己醇、5-甲基-2-己醇、5-甲基-3-己醇、4-甲基環己醇、1,3-丙二醇及上述溶劑中之兩個或兩個以上溶劑之組合物。

隨後，可藉由使用本領域已知之技術用合適的蝕刻劑進行蝕刻，將來自光阻劑結構之圖案轉移至基板之下層材料層之曝露部分；較佳地，藉由反應離子蝕刻或藉由濕式蝕刻進行轉移。一旦發生所要圖案轉移，則可使用習知分離技術移除任何殘留的光阻劑。或者，可藉由離子注入將圖案轉移，以形成離子注入材料之圖案。

本發明之組合物可適用之一般微影製程之實例揭示於美國專利案第4,855,017號；第5,362,663號；第5,429,710號；第5,562,801號；第5,618,751號；第5,744,376號；第5,801,094號；第5,821,469號及第5,948,570號。圖案轉移製程之其他實例描述於「Semiconductor Lithography, Principles, Practices, and Materials」(由Wayne Moreau撰寫，Plenum Press，(1988))

之第12章及第13章中。應瞭解，本發明並不限於任何特定微影技術或裝置結構。

本發明藉由以下實例進一步描述。本發明並不限於實例之特定細節。

實例1：光阻劑A調配物

將由10 mole% McpMA、40 mole% MAdMA、15 mole% HAdMA及35 mole% NLM組成之四聚體溶於具有30 wt. % GBL (γ -丁內酯)、2 wt. % 2-雙環[2.2.1]庚-7-基-1,1,2,2-四氟-乙磺酸三苯基-鎢、5 wt. % 1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟-丁烷-1-磺酸(4-環己基-苯基)-二苯基-鎢及0.69 wt. % 2-羥甲基-吡咯啉-1-羧酸叔丁酯(所有wt. %均相對於聚合物而言)之PGMEA中，以製造具有4 wt. % 固體含量之溶液。將所得溶液經由0.2 μm 過濾器過濾。將光阻劑旋塗於12"矽晶圓上，該12"矽晶圓除包含LTO(低溫氧化物)及SiCOH(低k介電質)外，亦包含Dow Chemical AR40抗反射層之42 nm厚度塗層。在110°C下將光阻劑塗覆後烘焙(PAB)60秒，且將該光阻劑曝露於ASML步進器(0.93NA, 0.84外環形照明及0.59內環形照明)上之193 nm波長光。隨後，在130°C下將晶圓曝光後烘焙(PEB)60秒。使用單次浸潤式定像製程，將PGMEA用作顯影劑，將該晶圓定像30秒。使用明視場遮罩移除178 nm間距特徵結構上之55 nm的空間。

實例2：光阻劑B調配物

將由10 mole% McpMA、40 mole% MAdMA、15mole% HEAdMA及35 mole% NLM組成之四聚體溶於具有30 wt.%

GBL、5 wt.% 1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟-丁烷-1-磺酸三苯基-鎢及0.33 wt.% 呱啶-1-羧酸叔丁酯（所有 wt.% 均相對於聚合物而言）之 PGMEA 中，以製得具有 4 wt.% 之固體含量之溶液。將所得溶液經由 0.2 μm 過濾器過濾。將光阻劑旋塗於 12" 矽晶圓上，該 12" 矽晶圓除包含 LTO（低溫氧化物）及 SiCOH（低 k 介電質）外，亦包含 Dow Chemical AR40 抗反射層之 42 nm 厚度塗層。在 110°C 下將光阻劑塗覆後烘焙 (PAB) 60 秒，且將該光阻劑曝露於 ASML 步進器（0.93NA，0.84 外環形照明及 0.59 內環形照明）上之 193 nm 波長光。隨後，在 120°C 下將晶圓曝光後烘焙 (PEB) 60 秒。使用單次浸潤式定像製程，將 PGMEA 用作顯影劑，將該晶圓定像 30 秒。使用明視場遮罩移除 400 nm 間距特徵結構上之 120 nm 的空間。

實例 3：光阻劑 C 調配物

將由 50 mole% MAdMA 及 50 mole% GMA 組成之共聚物溶於具有 30 wt.% GBL、7 wt.% 1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟-丁烷-1-磺酸三苯基-鎢及 0.82 wt.% 呱啶-1-羧酸叔丁酯（所有 wt.% 均相對於聚合物而言）之 PGMEA 中，以製得具有 4 wt.% 之固體含量之溶液。將所得溶液經由 0.2 μm 過濾器過濾。將光阻劑旋塗於 12" 矽晶圓上，該 12" 矽晶圓除包含 LTO（低溫氧化物）及 SiCOH（低 k 介電質）外，亦包含 Dow Chemical AR40 抗反射層之 42 nm 厚度塗層。在 110°C 下將光阻劑塗覆後烘焙 (PAB) 60 秒，且將該光阻劑曝露於 ASML 步進器（0.93NA，0.84 外環形照明及 0.59 內環形照明）上之 193 nm 波長光。隨後，在 110°C 下將晶圓曝光後烘焙 (PEB) 60 秒。使用單次浸潤式定像

製程，將PGMEA用作溶劑顯影劑，將該晶圓定像30秒。使用明視場遮罩時，微影製程解析度為不良的。

實例4：光阻劑D調配物

將由25 mole% McpMA、25 mole% EcpMA及50 mole% NLM組成之三聚物溶於具有10 wt.% GMA均聚物、30 wt.% GBL、7 wt.% 1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟-丁烷-1-磺酸三苯基-鎰及0.73 wt.% 1-叔丁氧羰基-2-苯基苯并咪唑(所有wt.%均相對於聚合物而言)之PGMEA中，以製得具有4 wt.%之固體含量之溶液。將所得溶液經由0.2 um過濾器過濾。將光阻劑旋塗於12"矽晶圓上，該12"矽晶圓除包含LTO(低溫氧化物)及SiCOH(低k介電質)外，亦包含Dow Chemical AR40抗反射層之42 nm厚度塗層。在100°C下將光阻劑塗覆後烘焙(PAB) 60秒，且將該光阻劑曝露於ASML步進器(0.93NA, 0.84外環形照明及0.59內環形照明)上之193 nm波長光。隨後，在90°C下將晶圓曝光後烘焙(PEB) 60秒。使用單次浸潤式定像製程，將PGMEA用作溶劑顯影劑，將該晶圓定像30秒。使用明視場遮罩移除390 nm間距特徵結構上之50 nm的空間。

儘管已特別地就較佳實施例圖示且描述了本發明，但熟習此項技術者將瞭解，在不脫離本發明之範疇及精神之情況下可在形式和細節上進行上述及其他改變。因此，吾人期望本發明並非限於所描述且所圖示之確切形式及細節，但本發明屬於所附申請專利範圍之範疇。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

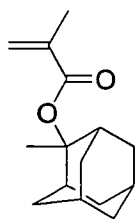
無

七、申請專利範圍：

1. 一種能夠負定像之負光阻劑組成物，該光阻劑組成物包含一成像聚合物及一輻射敏感性產酸劑，該成像聚合物包含一第一單體單元及一第二單體單元，

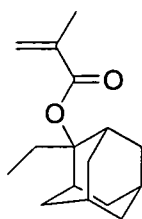
其中，

該第一單體單元含有一側基酸不穩定部分，可構成第一單體單元之單體係選自由下列者所組成之群組：



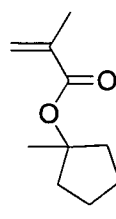
(III)

(MAdMA)



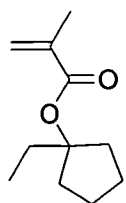
(IV)

(EAdMA)



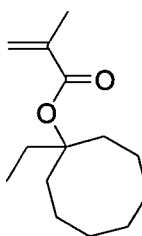
(V)

(McpMA)



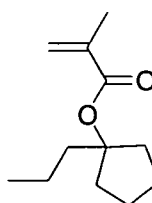
(VI)

(EcpMA)



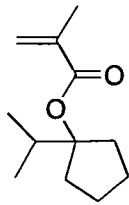
(VII)

(EcoMA)



(VIII)

(BcpMA)

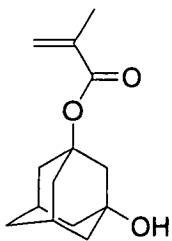


(IX)

(PcpMA)

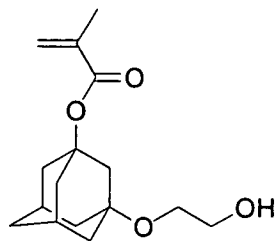
其中，

該第二單體單元含有可交聯部分，可構成第二單體單元之單體
係選自由下列者所組成之群組：



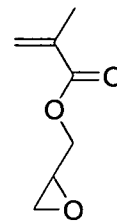
(X)

(HdMA)



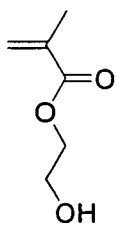
(XI)

(HEAdMA)

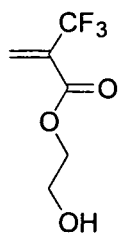


(XII)

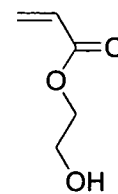
(GMA)



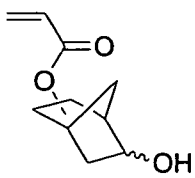
(XIII)



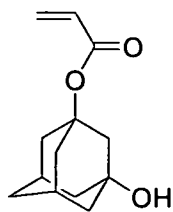
(XIV)



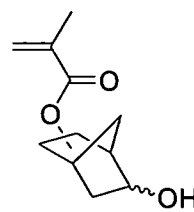
(XV)



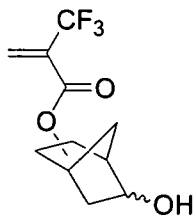
(XVI)



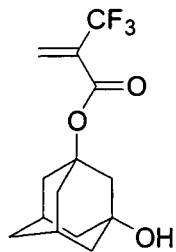
(XVII)



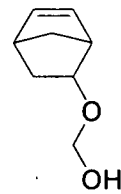
(XVIII)



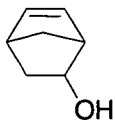
(XIX)



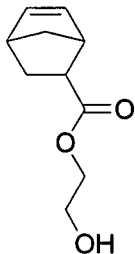
(XX)



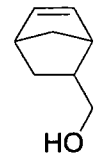
(XXI)



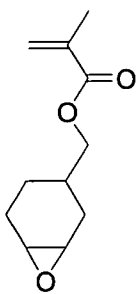
(XXII)



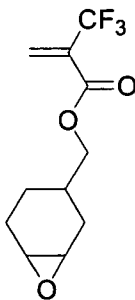
(XXIII)



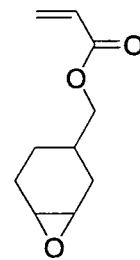
(XXIV)



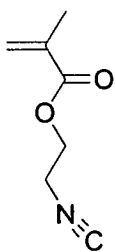
(XXV)



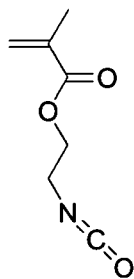
(XXVI)



(XXVII)



(XXVIII)



(XXIX) ;

其中，

該輻射敏感性產酸劑係選自由下列者所組成之群組：

全氟丁基磺酸 4-(1-丁氧基萘基)四氫噻吩、全氟丁基磺酸三苯基銻、全氟丁基磺酸叔丁基苯二苯基銻、全氟辛基磺酸 4-(1-丁氧基萘基)四氫噻吩、全氟辛基磺酸三苯基銻、全氟辛基磺酸叔丁基苯二苯基銻、全氟丁基磺酸二(叔丁基苯基)碘、全氟己基磺酸二(叔丁基苯基)碘、全氟乙基環己烷磺酸二(叔丁基苯基)碘、樟腦磺酸二(叔丁基苯基)碘及全氟丁基磺醯基氧雜雙環[2.2.1]-庚-5-烯-2,3-二甲醯亞胺。

2. 如請求項 1 所述之負光阻劑組成物，該光阻劑組成物進一步包含一溶劑、一淬滅劑及一介面活性劑中之至少一者，其中該溶劑包含一醚、一乙二醇醚、一芳香烴、一酮及一酯中之至少一者；以及

其中該光阻劑組成物包含：

1 wt.% 至 30 wt.% 的該成像聚合物；

0.5 wt.% 至 30 wt.% 的該輻射敏感性產酸劑，其中該輻射敏感性產酸劑之含量根據該成像聚合物之總重量計算；以及

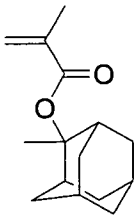
70 wt.% 至 99 wt.% 的該溶劑，其中該溶劑之含量根據該組成物之總重量計算。

3. 一種在一基板上形成一圖案化材料結構之方法，該方法包含以下步驟：

提供具有一層之一材料之一基板；

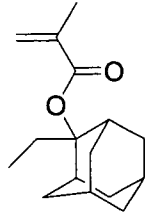
將一負光阻劑組成物塗覆於該基板以在該材料層上形成一光阻劑層，該光阻劑組成物包含一成像聚合物及一輻射敏感性

產酸劑，該成像聚合物包含一第一單體單元及一第二單體單元，其中該第一單體單元含有一側基酸不穩定部分，可構成第一單體單元之單體係選自由下列者所組成之群組：



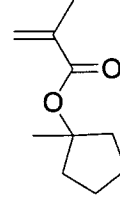
(III)

(MAdMA)



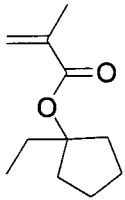
(IV)

(EAdMA)



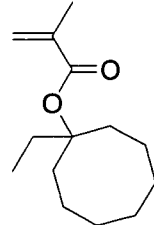
(V)

(McpMA)



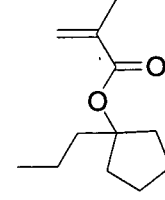
(VI)

(EcpMA)



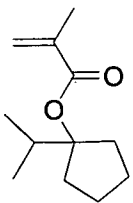
(VII)

(EcoMA)



(VIII)

(BcpMA)

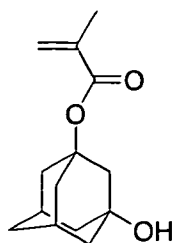


(IX)

(PcpMA)

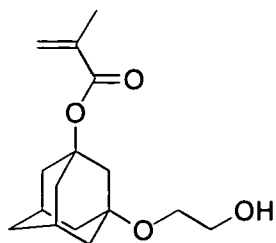
其中，

該第二單體單元含有可交聯部分，可構成第二單體單元之單體係選自由下列者所組成之群組：



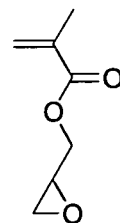
(X)

(HdMA)



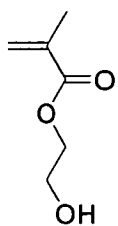
(XI)

(HEAdMA)

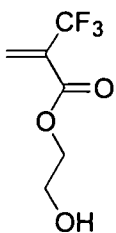


(XII)

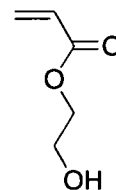
(GMA)



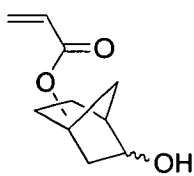
(XIII)



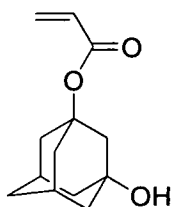
(XIV)



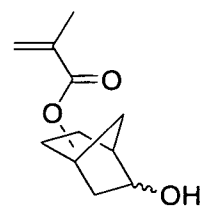
(XV)



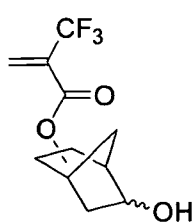
(XVI)



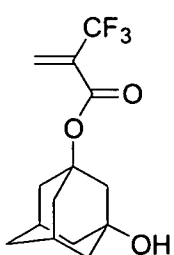
(XVII)



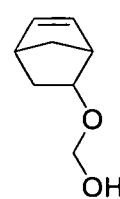
(XVIII)



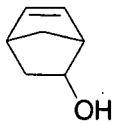
(XIX)



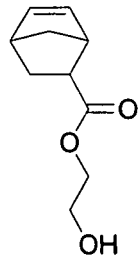
(XX)



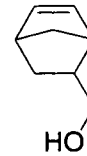
(XXI)



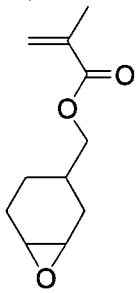
(XXII)



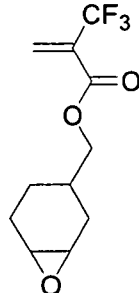
(XXIII)



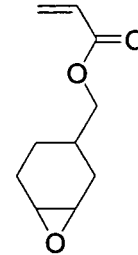
(XXIV)



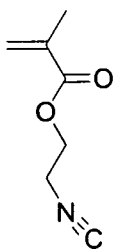
(XXV)



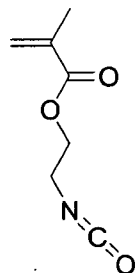
(XXVI)



(XXVII)



(XXVIII)



(XXIX) ;

其中，

該輻射敏感性產酸劑係選自由下列者所組成之群組：

全氟丁基磺酸 4-(1-丁氧基萘基)四氫噻吩、全氟丁基磺酸三苯基銻、全氟丁基磺酸叔丁基苯二苯基銻、全氟辛基磺酸 4-(1-丁氧基萘基)四氫噻吩、全氟辛基磺酸三苯基銻、全氟辛基磺酸叔丁基苯二苯基銻、全氟丁基磺酸二(叔丁基苯基)碘、全氟己基磺酸二(叔丁基苯基)碘、全氟乙基環己烷磺酸二

(叔丁基苯基)碘、樟腦磺酸二(叔丁基苯基)碘及全氟丁基磺醯基氧雜雙環[2.2.1]-庚-5-烯-2,3-二甲醯亞胺；將該基板在圖案位置處曝露於輻射，藉此在該輻射下的該光阻劑層之曝露區域中藉由該輻射敏感性產酸劑產生酸；以及

使該光阻劑層與一顯影劑接觸，該顯影劑包含一有機溶劑，藉此藉由該顯影劑溶液選擇性地移除該光阻劑層之未曝露區域，以在該光阻劑層形成一圖案化結構。

4. 如請求項3所述之方法，該方法進一步包含以下步驟：

將該圖案化結構轉移至該材料層，或者

在該接觸步驟後，用一第二有機溶劑清洗該光阻劑層，或者

在於圖案位置處曝光之步驟後及在該接觸步驟前，在70°C至150°C間的一溫度下烘焙該基板。

5. 如請求項3所述之方法，其中該顯影劑係選自以下材料組成的一群組：醚、乙二醇醚、芳香烴、酮、酯及該等上述溶劑中之兩個或兩個以上溶劑的一組合物。

6. 如請求項3所述之方法，其中該第二有機溶劑係選自以下物質組成的一群組：1-丁醇、甲醇、乙醇、1-丙醇、乙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-丙二醇、1-甲基-2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、4-庚醇、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、2,4-二甲基-3-戊醇、3-乙基-2-戊醇、1-甲基環戊醇、2-甲基-1-己醇、2-甲基-2-己醇、2-甲基-3-己醇、3-甲基-3-己醇、4-甲基-3-己醇、5-甲基-1-己醇、5-甲基-2-己醇、5-甲基-3-己醇、4-甲基環己醇、1,3-丙二醇及該等上述溶劑中之兩個或兩個以上溶劑之一組合物。

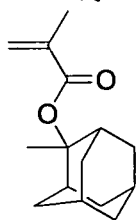
7. 如請求項3所述之方法，

其中該光阻劑組成物進一步包含一溶劑、一淬滅劑及一介面活性劑中之至少一者。

8. 一種在一基板上形成一圖案化材料結構之方法，該方法包含以下步驟：

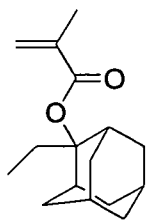
提供具有一層之一材料之一基板；

將一負光阻劑組成物塗覆於該基板以在該材料層上形成一光阻劑層，該光阻劑組成物包含一聚合物、一輻射敏感性產酸劑及一組分，該聚合物包含一單體單元，該單體單元具有一側基酸不穩定部分，可構成該單體單元之單體係選自由下列者所組成之群組：



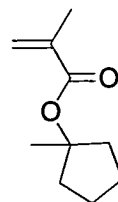
(III)

(MAdMA)



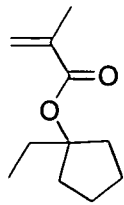
(IV)

(EAdMA)



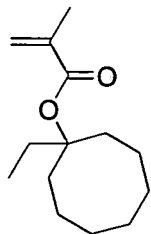
(V)

(McpMA)



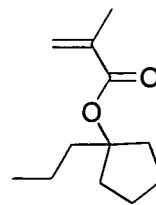
(VI)

(EcpMA)



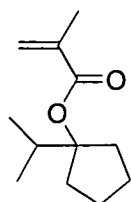
(VII)

(EcoMA)



(VIII)

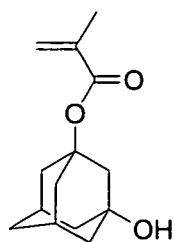
(BcpMA)



(IX)

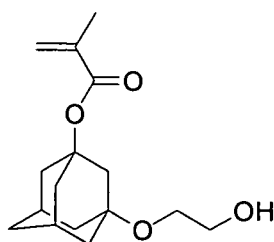
(PcpMA)

，且該組分包含至少一可交聯部分，該組分係選自由下列者所組成之群組：



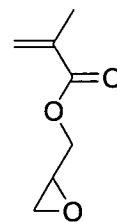
(X)

(HdMA)



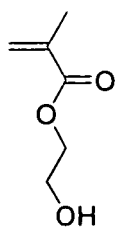
(XI)

(HEAdMA)

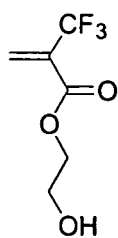


(XII)

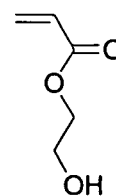
(GMA)



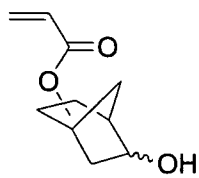
(XIII)



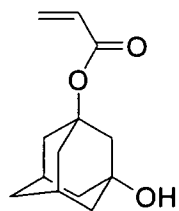
(XIV)



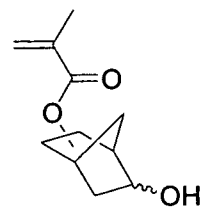
(XV)



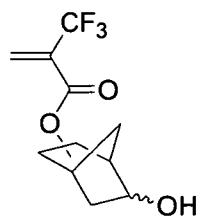
(XVI)



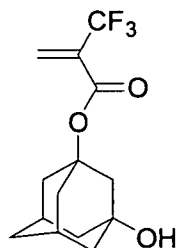
(XVII)



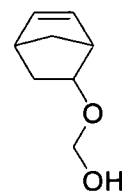
(XVIII)



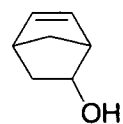
(XIX)



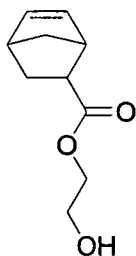
(XX)



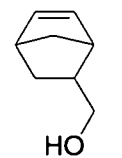
(XXI)



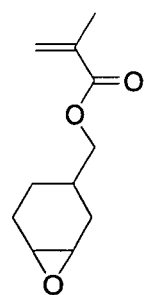
(XXII)



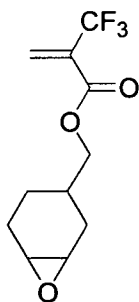
(XXIII)



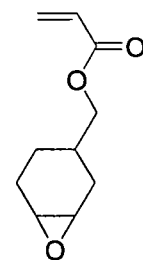
(XXIV)



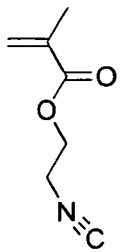
(XXV)



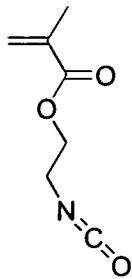
(XXVI)



(XXVII)



(XXVIII)



(XXIX) ;

其中，該輻射敏感性產酸劑係選自由下列者所組成之群組：

全氟丁基磺酸 4-(1-丁氧基苯基)四氫噻吩、全氟丁基磺酸三苯基銻、全氟丁基磺酸叔丁基苯二苯基銻、全氟辛基磺酸 4-(1-丁氧基苯基)四氫噻吩、全氟辛基磺酸三苯基銻、全氟辛基磺酸叔丁基苯二苯基銻、全氟丁基磺酸二(叔丁基苯基)碘、全氟己基磺酸二(叔丁基苯基)碘、全氟乙基環己烷磺酸二(叔丁基苯基)碘、樟腦磺酸二(叔丁基苯基)碘及全氟丁基磺醯基氧雜雙環 [2.2.1]-庚-5-烯-2,3-二甲醯亞胺；其中該組分與該聚合物之該單體單元反應以交聯該聚合物；

將該基板在圖案位置處曝露於輻射，藉此在該輻射下的該光阻劑層之曝露區域中藉由該輻射敏感性產酸劑產生酸；以及

使該光阻劑層與一顯影劑接觸，該顯影劑包含一有機溶劑，藉此藉由該顯影劑溶液選擇性地移除該光阻劑層之未曝露區域以在該光阻劑層上形成一圖案化結構。

9. 如請求項 8 所述之方法，該方法進一步包含以下步驟：

將該圖案化結構轉移至該材料層，或者

在圖案位置處曝光之步驟後及在該接觸步驟前，在 70°C 至 150°C 間的一溫度下烘焙該基板。

10. 如請求項9所述之方法，其中該顯影劑係選自以下物質組成的一群組：醚、乙二醇醚、芳香烴、酮、酯及該等上述溶劑中之兩個或兩個以上溶劑的一組合物，且其中該光阻劑組成物進一步包含一溶劑、一淬滅劑及一介面活性劑中之至少一者。