

公告本

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：95137325

※ 申請日期：95 年 10 月 11 日

※IPC 分類：G02F 7/09, (2006.01)
7/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

在 193nm 照射波長下具有低折射率之頂層抗反射塗佈組成物
TOP ANTIREFLECTIVE COATING COMPOSITION WITH
LOW REFRACTIVE INDEX AT 193NM RADIATION
WAVELENGTH

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章)

萬國商業機器公司

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

代表人：(中文/英文)(簽章)

琳奈 D 安德森 / ANDERSON, LYNNE D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州 10504 亞芒克市新奧爾察德路

New Orchard Road, Armonk, NY 10504, U.S.A.

國籍：(中文/英文) 美國 / US

三、發明人：(共 4 人)

姓名 (中文/英文)

1、 吳桑 S. 黃 / HUANG, WU-SONG S.

2、 威廉 H. 希斯 / HEATH, WILLIAM H.

3、 寇秀 S. 佩戴爾 / PATEL, KAUSHAL S.

4、 普許卡拉 R. 法拉那西 / VARANASI, PUSHKARA R.

國籍 (中文/英文)

1-2、4 為美國 / US

3 為印度 / IN

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：

美國 US、西元 2005 年 10 月 13 日、11/249,693

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。

五、中文發明摘要：

本發明提供一些組成物，其特徵在於存在一可溶解於鹼性水溶液(aqueous base-soluble)的聚合物，此聚合物具有芳香族部分體(aromatic moieties)，且在 193 奈米的照射波長下具有小於 1.5 的折射係數 n ，此組成物呈現出特別適合作為 193nm 乾式微影製程中的頂層抗反射塗層。具有一乙烯基骨架(ethylenic backbone)及具有氟及硫的酸性部分體之聚合物係顯得特別有用。在 193nm 下這些組成物使頂層反射得以控制，並可藉由其在鹼性水溶液顯影液中的溶解度優勢提供簡易的使用。

六、英文發明摘要：

Composition characterized by the presence of an aqueous base-soluble polymer having aromatic moieties and a refractive index value n of less than 1.5 with respect to a radiation wavelength of 193nm have been found which are especially useful as top antireflective coating in 193nm dry lithographic processes. Polymer with an ethylenic backbone and having fluorine and sulfonic acid moieties have been found to be especially useful. The compositions enable top reflection control at 193nm while providing ease of use by virtue of their solubility in aqueous alkaline developer solutions.

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：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：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種組成物，尤其關於一種適合作為 193nm 乾式微影製程中之頂層抗反射塗層的組成物。

【先前技術】

在微電子工業及其他關於建構微結構(如微機械、磁阻頭等)之工業中，一直以來期待能減少結構特徵之尺寸。而在微電子工業產業中，則期待降低微電子元件的尺寸且/或在預定的晶片尺寸能提供更多的電路。

為了達到降低特徵尺寸，有效的微影技術是不可或缺的。對微結構而言，微影不僅直接影響在預定基材上的成像圖案，也會影響典型用在此類成像的製造遮罩。典型的微影製程包含以一成像光使感光光阻圖案化曝光。之後，將已曝光的光阻層與一材料(典型為鹼性水溶液顯影液)接觸而顯影，以選擇性移除部份光阻層而顯露出所需之圖案。之後，藉由將圖案化光阻層之開口中材料蝕刻，使圖案轉移至下層的材料。在轉移完成之後，移除殘留的光阻層。

對於許多微影成像製程，光阻圖像之解析度可能受限於折射係數不匹配及成像光的不預期反射之異常效應。為了解決這些問題，通常會使用抗反射塗層於光阻層與基材之間(底部抗反射塗層或 BARC)，且/或在光阻層與沿成像光所傳遞之物理途徑的氛圍之間(頂層抗反射塗層或 TARC)。在乾式微影製程，如乾式 193 奈米的微影(沒有涉及在曝光步驟的浸沒液體)例子中，典型的氛圍為空氣。在浸沒微影的例子中，則典型的氛圍將是水。

抗反射塗層組成物之效能主要取決於其所關注之成像照射波長下的光學性質。關於 TARC 所需光學特徵的概論，可參見美國專利號 6,274,295。其所關注的光學參數中有 TARC 的折射係數、反射性及光學密度。

抗反射塗層組成物也必須具有所需的物理及化學性能特徵，此關乎其直接接觸或相當接近光阻層之使用，也關乎整個微影製程(照射、顯影、圖案轉移等)。因此，TARC 不應該過分干擾整個微影製程。高度期待的是在成像顯影步驟期間具有一種可被移除的 TARC，典型的成像微影步驟係涉及在鹼性水溶液顯影液中溶解一部分的光阻。

現存的商業 TARC 組成物並不具有高解析 193 奈米乾式微影所需的光學特性及物理及化學性能特徵之結合。舉例來說，一些 TARC 組成物具有期待的反射係數，小於 1.5，但卻不溶解於鹼性水溶液顯影液中，因此導致分離 TARC 移除步驟所需的額外複雜及費用。其它 TARC 組成物具有期待的折射係數，但是不利於與光阻反應，導致過度的薄膜損耗及產生的光阻影像對比之損失，或導致不預期的 T-頂層結構的產生。其他的 TARC 在鹼性水溶液顯影液中具有期待的溶解度，但在 193 奈米則具有過高的折射係數。

因此，需要一種能產生高解析微影的 TARC 組成物，係適用於乾式 193nm 顯影製程，特別是對於要在底下基材上透過拓撲(topography)成像者。

【發明內容】

本發明包含新穎的抗反射塗層組成物，在乾式 193 奈米的微影製程中作為頂層抗反射塗層組成物是有益的。這些組成物提供絕佳的光學、物理及化學性能效益，在 193nm 使得頂層反射得以控制，且因其在鹼性水溶液顯影液中的溶解度優勢而易

於使用。這些抗反射組成物的特徵在於 193 奈米波長照射下有約 1.5 或更小的折射係數 n ，且存在一含芳香族部分體(moiety)之聚合物，此聚合物可溶解於典型用在顯影微影影像之鹼性水溶液顯影液中。本發明也包含使用此微影結構來圖案化下層基材上之材料層的方法。

一方面來說，本發明包含一種在 193 奈米(nm)微影下適合作為一頂層抗反射塗層之組成物，此組成物包含一可溶解於鹼性水溶液之聚合物，此聚合物具有芳香族部份體及在一 193 奈米照射波長下具有小於 1.5 之折射係數 n 。此聚合物較佳更包含促進組成物在鹼性水溶液中溶解度的部分體。此聚合物較佳具有一乙烯基骨架(ethylenic backbone)。此聚合物較佳更包含含氟部分體。此聚合物較佳更包含酸性硫之部分體。

另一方面來說，本發明包含形成一圖案化材料特徵於一基材上之方法，此方法包含：

- (a)提供一材料表面於一基材上；
- (b)形成一照射感光(radiation-sensitive)的光阻層於材料表面上；
- (c)形成一頂層的抗反射塗層於光阻層上，本發明之抗反射塗

層；

(d)圖案化地曝光此光阻層於輻射線中，藉此產生一圖案化曝光區域於光阻層中；

(e)選擇性移除部份光阻層及抗反射塗層，以暴露部分的材料表面；以及

(f)蝕刻或離子植入材料表面之暴露部分，藉此形成圖案化材料特徵。

成像照射光較佳為 193 奈米照射光，且微影製程較佳為乾式微影製程。

本發明的這些及其他面向將於下詳細討論。

【實施方式】

本發明包含新穎的抗反射塗層組成物，在乾式 193 奈米的微影製程中作為頂層抗反射塗層組成物是有益的。這些組成物提供絕佳的光學、物理及化學性能效益，以使在在 193 奈米下頂層反射得以控制，且因其在鹼性水溶液顯影液中的溶解度的優勢而易於使用。這些抗反射組成物的特徵在於 193 奈米波長照射下具有約 1.5 或更小的折射係數 n ，且存在一含芳香族部

分體 (moiety) 之聚合物，此聚合物可溶解於典型用在顯影微影影像之鹼性水溶液顯影液中。

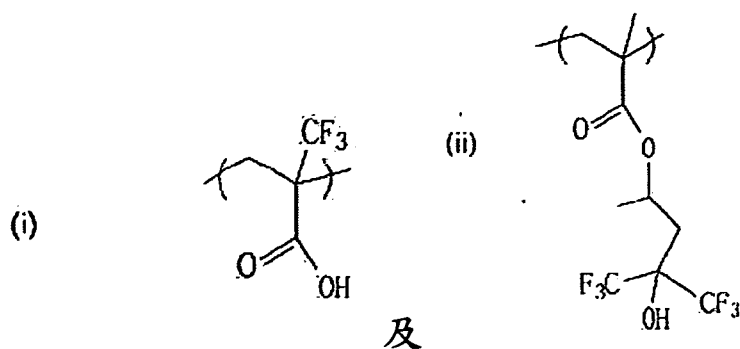
TARC 之聚合物較佳具有一乙烯基骨架 (ethylene backbone)。更佳的是，此聚合物包含乙烯基 (vinyl)、丙烯酸酯且/或甲基丙烯酸酯單體單元。此聚合物的骨架較佳為無不飽和碳鍵。

較佳而言，芳香族部分體係獨立地 (independently) 選自具取代基或不具取代基之芳香族部分體或上述之各種組合所組成之群組。更佳的是，芳香族部分體係獨立地選自具取代基或不具取代基形式之聯結的 (fused) 芳香族部分體、雜環芳香族部分體及其組合物所組成之群組。在取代基形式中，芳香族部分體可包含相連 (attached) 環結構。一些較佳的芳香族部分體為萘、噻吩。含環結構之具取代基的萘為厄 (acenaphthene) (即厄基) 及六氫芘 (hexahydropyrene) (即六氫芘基)。芳香族部分體較佳係以垂基來呈現。在聚合物中，芳香族部分體的含量係以足夠降低折射係數 n 至小於 1.5 為佳，小於約 1.4 為更佳，且最佳的 n 值介於 1.3 及 1.4。雖然頂層抗反射塗層典型塗佈地相當薄，但仍須避免芳香族含量過

多為佳，以避免在 193 奈米下過多吸收。本發明之組成物在 193 奈米之照射波長下，以具有介於約 0.05 及 0.25 之間的一消光係數 k 為佳。聚合物較佳具有約 10 至 80 莫耳%的單體單元，以約 20 至 70 莫耳%為更佳，以約 25 至 65 莫耳%為最佳。

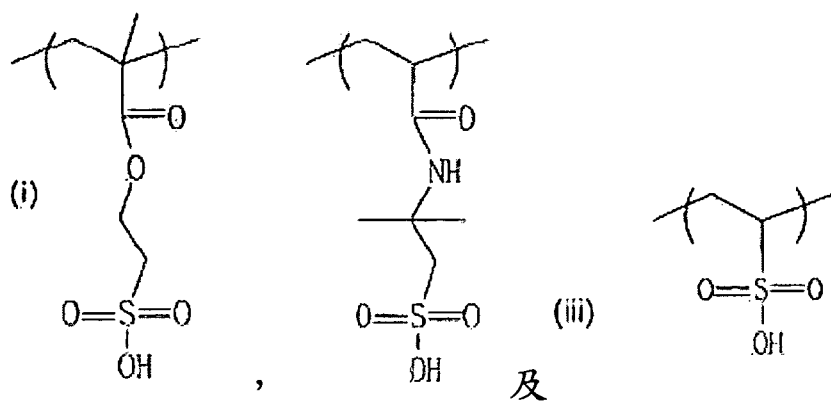
● 聚合物以更包含可促進組成物在鹼性水溶液中溶解度的部分體為佳，以促進溶解度的部分體選自羥基、磺醯胺基、N-羥基二羧基亞胺、其他二羧基亞胺基、其他胺基及亞胺基所組成之群組為較佳。促進溶解度的部分體較佳包含於構成 TARC 聚合物的一些單體單元中。促進溶解度的部分體可能直接與芳香族部分體鍵結，或可能並連至聚合物的其他部分。所需促進溶解度功能的量可視芳香族成分的疏水程度及使用芳香族成分的量而定。在一例式中，促進溶解度的功能可以含一羧酸部分體之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯單體的形式提供。

● 聚合物較佳更包含含氟部分體。較佳的含氟部分體為三氟甲基。氟部分體可以是以氟原子取代一或多個芳香族部分體上的氫原子的形式存在。氟部分體也可能是芳香族部分體或聚合物其他部分的垂基。一些適當的含氟部分體單體單元之例式具有一或多個下列結構：



結構(i)為三氟甲基甲基丙烯酸(trifluoromethyl methacrylic acid)，是較佳的含氟部分體單體單元。也可能使用其它含氟結構。含氟部分體單體單元的含量較佳約 10 至 90 莫耳%，更佳約 20 至 70 莫耳%，最佳約 30 至 60 莫耳%。

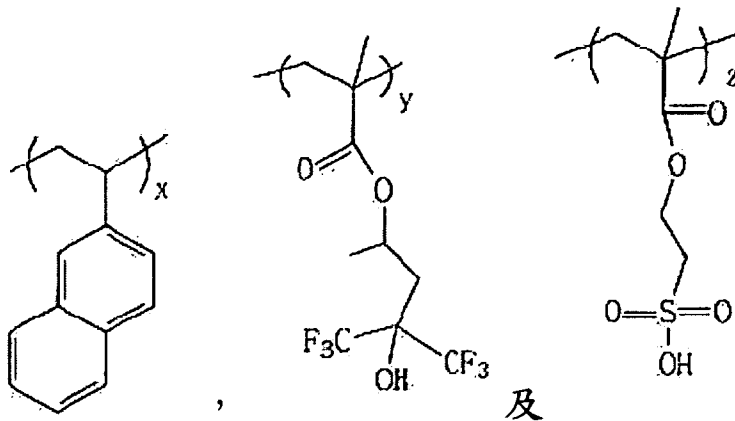
聚合物更佳包含酸性部分體，更佳包含酸性的硫部分體(acidic sulfur moiety)，最佳為硫的酸性部份體(sulfonic acid moiety)。酸性部分體可能直接與芳香族部分體鍵結，或可能並連至聚合物的其他部分。具有硫的酸性部份體之單體單元之例式為下列結構：



其中，以結構(i)為較佳。含硫的單體單元之含量較佳約3至40莫耳%，更佳約5至30莫耳%。

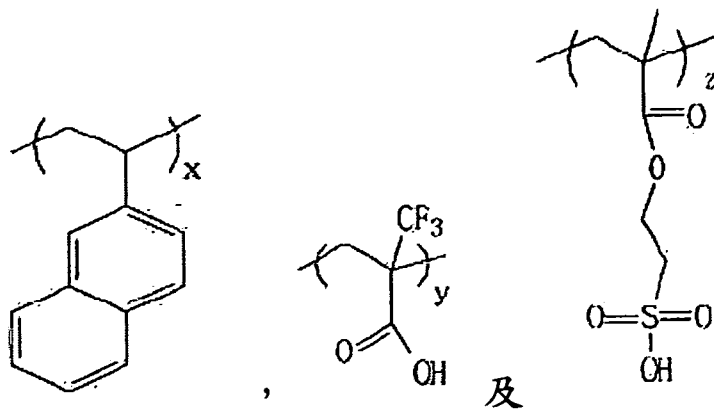
一些特定的聚合物實施例之例式說明如下：

在一第一實施例中，聚合物包含下列單體單元：



其中 x, y, z 大於零。較佳的是 x 約 30-65， y 約 20-65 及 z 約 5-30。較佳的是此實施例的聚合物主要是由這些單體單元所組成。

在第二實施例，聚合物包含下列單體單元：



其中 x , y , z 大於零。較佳的是 x 約 25-60, y 約 30-70 及 z 約 5-25。較佳的是此實施例的聚合物實質上由這些單體單元所組成。一般來說, 第二實施例優於第一實施例。

本發明之聚合物較佳具有至少約 1000 的重量平均分子量, 較佳約 1500-50000 的重量平均分子量。本發明之聚合物可能由使用商業且/或簡單製程的單體單元以一般聚合技術製成。如果需要的話, 可能使用本發明之不同聚合物之混合物或可能含其他聚合物成分的組成物。然而, 一般來說, 本發明之 TARC 組成物之聚合物成分較佳為實質上由本發明之聚合物組成。

本發明之組成物較佳可能更包含可與下層光阻材料溶混的至少一溶劑。適當的溶劑包含但非限定於: 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-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、辛醇及癸烷。適於使用在基材上的組成物之溶劑含量較佳足以達到固體含量約 0.5-5 重量%。組成物可能包含界面活性劑或其他習知的便利物。

本發明包含形成一圖案化材料特徵於一基材上之方法，此

方法包含：

(a)提供一材料表面於一基材上；

(b)形成一照射感光(radiation-sensitive)的光阻層於材料表面上；

(c)形成一頂層的抗反射塗層於光阻層上，本發明之抗反射塗層；

(d)圖案化地曝光此光阻層於輻射線中，藉此產生一圖案化曝

光區域於光阻層中；

- (e)選擇性移除部份光阻層及抗反射塗層，以暴露部分的材料表面；以及
- (f)蝕刻或離子植入材料表面之暴露部分，藉此形成圖案化材料特徵。

● 半導體基板之材料層可能是金屬導體層、一陶瓷層、一半導體層或其他材料，視製程的階段及最終產品所需的材料而定。本發明之組成物對於用在半導體基材上之積體電路製造之微影製程特別有益。本發明之組成物可能用在積體電路元件中可能使用在微影製程來產生圖案化材料層，如金屬線、接觸洞或介層洞、絕緣段(如鑲嵌溝渠或淺溝渠絕緣)、電容結構之溝渠、電晶體之離子植入矽結構等等。

● 本發明之 TARC 組成物較佳在 193 奈米照射下實質上降低基材的反射度。如果需要的話，可能在形成光阻層之前將底部抗反射塗層使用在基材之上。光阻較佳可在 193 奈米的紫外光成像。適當的光阻材料之例式揭示在美國公開專利號：20050153232A1 及 20040063024A1 及美國專利號：6902874、6730452、6627391、6635401 及 6756180，這些揭示的內容在

此併入參考。一般藉由旋塗或其他技術來塗佈含溶劑的光阻組成物。接著，具有光阻塗層的基材以加熱(前曝光烘烤)來移除溶劑並改善光阻層的黏著性為佳。前曝光烘烤步驟較佳執行約 10 秒至 15 分鐘，更佳約 15 秒至 1 分鐘。前曝光烘烤之溫度將視光阻的玻璃轉換溫度而有所改變。

● 本發明之 TARC 組成物較佳藉由旋塗直接塗佈於光阻層上。之後，TARC 的任何溶劑皆被移除。TARC 的厚度典型是在 20-60 奈米的等級。

之後，將此光阻層於預定的光(193 奈米的紫外光)進行圖案化曝光。此圖案化曝光之執行係藉由將遮罩置於光阻層之上。對於 193 奈米的 UV 光，總曝光能量較佳約 100 毫焦耳/平方公分(millijoules/cm²)或更小，更佳約 50 毫焦耳/平方公分或更小(如 15-30 毫焦耳/平方公分)。

● 在預定的圖案化曝光之後，典型烘烤光阻，以進一步完成酸催化反應且加強經曝光的圖案之對比。此後曝光烘烤(post-exposure bake)較佳在約 60-175°C，更佳約 90-160°C 執行。此後曝光烘烤較佳約執行 30 秒至 5 分鐘。

在後曝光烘烤之後(如果有的話),藉由使光阻層與鹼性水溶液接觸,則可獲得具有預定圖案的光阻結構,其中,在正型光阻的例子中,此鹼性水溶液選擇性溶解光阻經曝光的區域(或在負型光阻的例子是溶解未經曝光的區域)。較佳的鹼性水溶液(顯影液)為氫氧化四甲銨(tetramethyl ammonium hydroxide)。之後,典型地將產生於基材上的微影結構乾燥,以移除任何殘留的顯影液。本發明之 TARC 也在這個步驟溶解於顯影液。

之後,可能藉由使用習知技術以適當的蝕刻劑蝕刻,將源於光阻結構的圖案轉移至下層基材材料的曝光部分,較佳藉由反應性離子蝕刻或濕蝕刻完成此轉移。一旦完成預定圖案的轉移,則可能使用一般剝離技術來移除光阻。也可能藉由離子植入轉移圖案,來形成離子植入材料之圖案。

本發明之組成物可能使用的一般微影製程之例式揭示於美國專利號 4,855,017;5,362,663;5,429,710;5,562,801;5,618,751;5,774,376;5,801,094;5,821,469 及 5,948,570,這些專利所揭示的內容在此併入參考。圖案轉移製程的其他例

式揭示於 Wayne Moreau, Plenum Press(1988)之「半導體微影、原理、實行及材料」的第 12 及 13 章，其所揭示的內容在此併入參考。可以了解的是本發明並未限定在任一特定的微影技術或裝置結構。

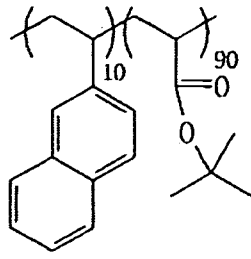
● 本發明可由下列的例式得到進一步的說明，但本發明並非限定在這些例式的特定描述中。

例式 1

2- 乙 烯 萘 (2-vinylnaphthalene) 及 丙 烯 酸 第 三 丁 酯 (tert-butyl acrylate) 的 共 聚 物 (PVNTBA1(10/90)) 的 合 成

將 0.77g 的 2-乙 烯 萘、5.77g 的 丙 烯 酸 第 三 丁 酯 及 0.41g 的 2, 2' - 偶 氮 二 (2- 甲 基 丙 腈)

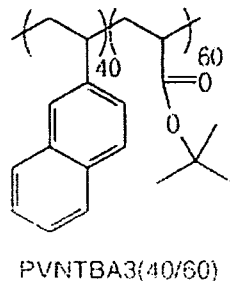
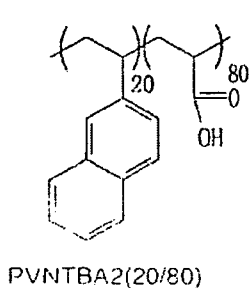
● (2, 2' -azobis(2-methylpropionitrile), AIBN) 起 始 劑 溶 解 於 30g 的 四 氫 呋 喃 (THF)，且 改 置 入 三 頸 瓶。之 後，在 溫 度 上 升 至 70°C 之 前，氮 氣 灌 入 此 系 統 30 分 鐘。一 整 夜 在 70°C、氮 氣 下 進 行 反 應。之 後，藉 由 1000ml 的 去 離 子 (DI) 水 使 溶 液 沉 澱。此 沉 澱 的 固 體 溶 解 於 ~35g 的 丙 酮，且 在 1000ml 的 去 離 子 水 再 次 沉 澱。收 集 這 些 聚 合 物 並 在 65°C 的 真 空 烘 箱 烘 乾 一 整 夜。良 率 為 81% 的 PVNTBA1(10/90) 具 有 下 列 結 構：



例式 2

2-乙烯萘及丙烯酸第三丁酯的共聚物(PVNTBA2(20/80)及(PVNTBA3(40/60)的合成

兩種具有不同比例的 2-乙烯萘及丙烯酸第三丁酯之共聚物使用例式 1 所描述的相同製程合成，除了加入反應混合物中的反應物的量不同。對於合成 PVNTBA2(20/80)：1.54g 的 2-乙烯萘、5.13g 的丙烯酸第三丁酯及 0.41g 的偶氮二異丁腈起始劑溶解於 30g 的四氫呋喃；而對於合成(PVNTBA3(40/60)：3.08g 的乙烯萘、3.85g 的丙烯酸第三丁酯及 0.41g 的偶氮二異丁腈起始劑溶解於 30g 的四氫呋喃。PVNTBA2(20/80)的良率為 84%，而 PVNTBA3(40/60)的良率為 65%。這些聚合物的結構如下：



例式 3

2-乙烯萘及丙烯酸第三丁酯的共聚物之光學性質

例式 1 及 2 所合成的每一種聚合物溶解於乙酸丙二醇單甲基醚丙酸酯(PGMEA)，以獲得在溶液中 5 重量%的固體。每一配製的溶液旋塗於矽基材表面，且之後於熱板上以 110°C 烘烤 60 秒。之後藉由 J. A. Woollam Co. Inc. 製造的 VB-250 VASE 橢圓儀(ellipsometer)測量 n 及 k 值。在 193 奈米光測得薄膜的光學性質表示於下表中。

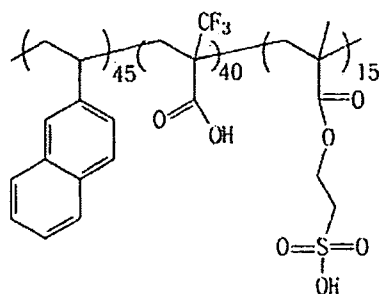
樣品	聚合物組成物	在 193 奈米的 n	在 193 奈 米的 k
1	PVNTBA1(10/90)	1.570	0.022
2	PVNTBA2(20/80)	1.533	0.047
3	PVNTBA3(40/60)	1.391	0.132

例式 4

2-乙烯萘、2-三氟甲基丙烯酸(2-(trifluoromethyl)acrylic acid) 及 2-甲基丙烯酸磺乙酯(2-sulfoethylmethacrylate)

的三聚合物(terpolymer)(PVNTFASM(45/40/15))之合成

將下列物質加入配置冷凝管、溫度計、氮氣注入口及磁性攪拌石的圓底瓶：2-乙烯萘單體(1.237g, 0.00803 莫耳)、2-三氟甲基丙烯酸單體(1.0g, 0.00719 莫耳)、2-甲基丙烯酸磺乙酯單體(0.519g, 0.002678 莫耳)、偶氮二異丁腈(0.176g, 單體的總莫耳之 6%)、1-十二硫醇(1-dodecanethiol)(0.108g, 單體的總莫耳之 3%)及~10g 的四氫呋喃。在室溫下攪拌此反應混合物且在啟動熱罩之前，使 Ar 冒泡流入達 45 分鐘。此反應在氮氣氛圍下、70°C 進行一整夜。之後，反應溶液冷卻至室溫，且在己烷中沉澱出來。收集固體且在 60°C 的真空烘箱乾燥一整夜。良率為 89%。此聚合物自 4-甲基 2-戊醇溶液旋塗，且在 90°C 的熱板上烘烤 60 秒。產生的薄膜呈現 1.377 的 n 值及 0.155 的 k 值。聚合物的結構說明如下：



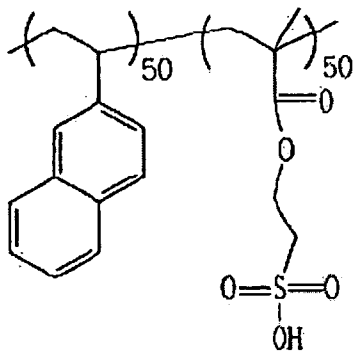
PVNTFASM(45/40/15).

例式 5

合成一些 n 小於 1.5 之其他聚合物

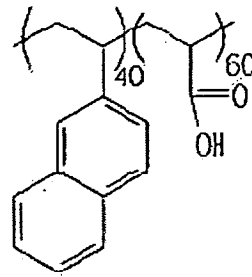
多個選出的聚合物結合不同含量的多種單體，係藉由前述例式 1 或例式 4 的方法所合成，且由前述例式 3 的方法測量。

它們表現出 n 值小於 1.5 的光學性質，如下所示：



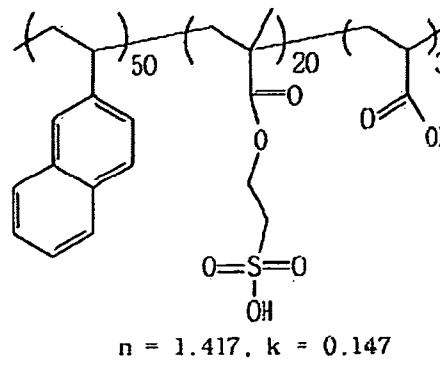
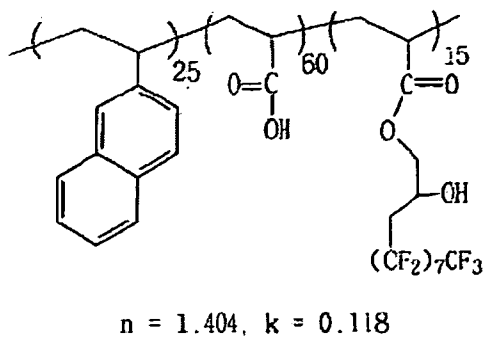
$$n = 1.483, k = 0.119$$

TARC-P1



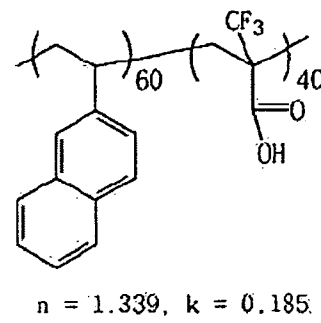
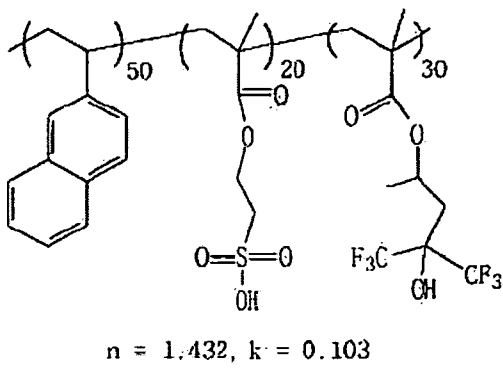
$$n = 1.374, k = 0.171$$

TARC-P2



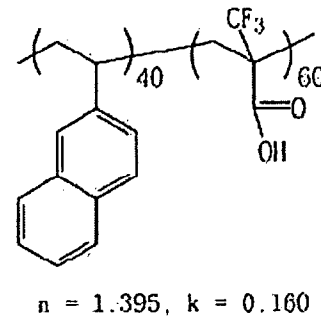
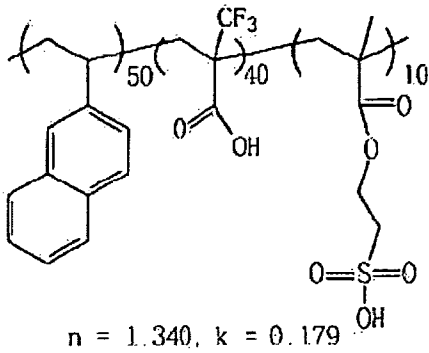
TARC-P3

TARC-P4



TARC-P5

TARC-P6



TARC-P7

TARC-P8

例式 6

酸性部分體對光阻成像輪廓的效應

一種商用 193 奈米的光阻，AR1570J(源自 JSR 公司)，係旋塗於具有 AR40 的三片 300mm 的矽晶圓之頂層，且在 130°C

烘烤 60 秒，獲得約 240 奈米厚的光阻膜。藉由將前述例式 5 合成的 TARC-P3 及 TARC-P5 的聚合物溶解於 1-丁醇，以製備兩種 1.1 重量%的 TARC。之後，每一溶液旋塗於經光阻塗佈的晶圓之頂層，且在熱板以 90°C 烘烤 60 秒。留下一不具有任何 TARC 的晶圓，以作為對照物。塗佈在兩個晶圓上之 TARC 薄膜約有 30 奈米厚。在 NA 為 0.75 的一 ASML PAS 5500/1200 193 奈米微影機台上，使用一衰減式相偏移罩(attPSM)，執行微影曝光。曝光之後，光阻先以 125°C 烘烤 90 秒，然後在以 0.263N 的 TMAH 顯影 60 秒。掃描式電子顯微器(SEM)之圖式顯示一些在 TARC-P3 晶圓的光阻影像的表皮。相較於那些對照物，TARC-5 晶圓的光阻影像具有較圓的頂層。相較於在較寬鬆的 245 奈米下以相同劑量所印製間距圖案(118L245P 於 Cr 上)，其以 80 奈米線為目標為之對照物的 77.01 奈米，TARC-P5 的光阻影像之線寬為 91.48 奈米。

例式 7

搖擺(swing)降低的評估

將例式 4 所合成的 PVNTFASM(45/40/15)聚合物溶解於 4-甲基-2-戊醇，以產生 1.22 重量%的固體含量。之後，將此溶液旋塗於一光阻的頂層，且在熱板以 90°C 烘烤 60 秒，以作為

TARC，來降低關鍵尺寸(CD)搖擺。此關鍵尺寸搖擺曲線係得自於一實驗性 193 奈米之光阻，其係旋塗於不具有 TARC 之 HMDS 塗佈的矽晶圓之頂層。可以觀察到大於 50%的搖擺振幅。之後，此關鍵尺寸搖擺產生在具有相同厚度範圍(150 奈米-240 奈米)的相同光阻，其使用 27 奈米厚的 PVNTFASM(45/40/15) 聚合膜於光阻頂層作為 TARC。可以觀察到小於 8%的搖擺振幅。藉由本發明之組成物使搖擺振幅降低，此乃顯著的抗反射性能之指標。

●

【圖式簡單說明】

無

●

【主要元件符號說明】

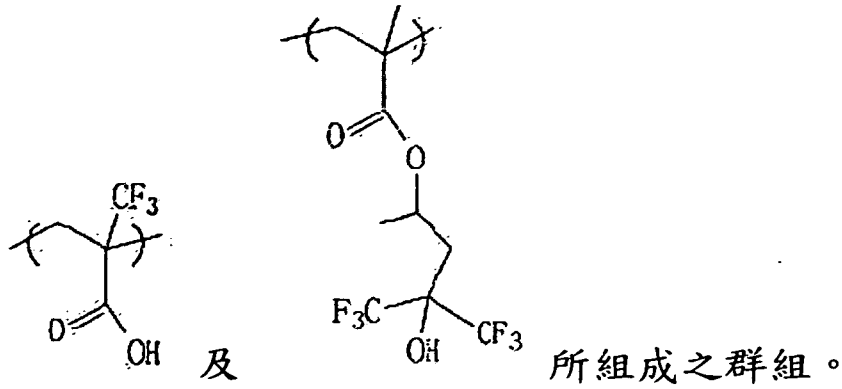
無

十、申請專利範圍：

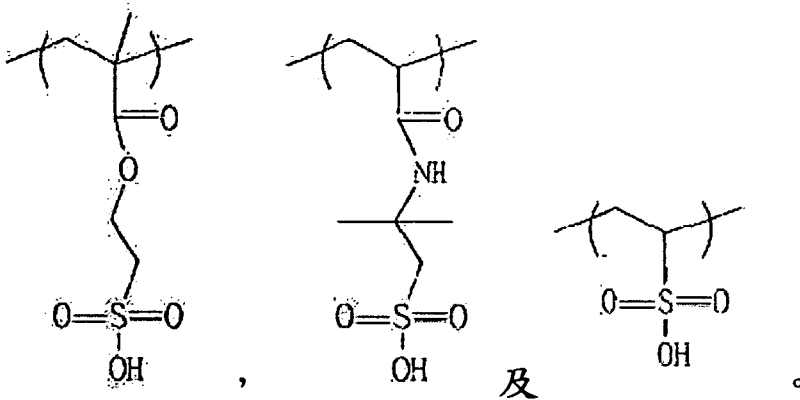
1. 一種適於在 193 奈米微影中作為一頂層抗反射塗層的組成物，該組成物主要包含(consisting essentially of)：
(i)可溶解於鹼性水溶液(aqueous base-soluble)的一聚合物，該聚合物具有芳香族部份體與含硫之酸性部分體，且具有至少約 1000 之一重量平均分子量，且在 193 奈米照射波長下具有小於 1.5 之一折射係數 n ；以及(ii)一溶劑。
2. 如請求項 1 所述之組成物，其中該芳香族部分體係選自具取代基或不具取代基之芳香族部分體，或其各種組合所組成之群組。
3. 如請求項 2 所述之組成物，其中該芳香族部分體係獨立地 (independently)選自以下所組成之群組：具取代基或不具取代基形式之聯結的芳香族部分體、雜環芳香族部分體、及其各種組合。
4. 如請求項 3 所述之組成物，其中該芳香族部分體選自萘、噻吩(thiophene) 及其各種組合所組成之群組。

5. 如請求項 1 所述之組成物，其中該聚合物更包含促進該組成物在鹼性水溶液中溶解度的部分體。
6. 如請求項 5 所述之組成物，其中促進溶解度之該部分體係選自羥基、磺醯胺基、N-羥二羧亞胺基、其他二羧亞胺基、其他胺基及其他亞胺基所組成之群組。
7. 如請求項 1 所述之組成物，其中該聚合物更包含含氟 (fluorine-containing) 部分體。
8. 一種適於在 193 奈米微影中作為一頂層抗反射塗層的組成物，該組成物包含 (comprising) 可溶解於鹼性水溶液 (aqueous base-soluble) 的一聚合物，該聚合物具有芳香族部份體與含硫之酸性部分體，且在 193 奈米照射波長下具有小於 1.5 之一折射係數 n ，該聚合物更包含一含硫之酸性部分體與一含氟部分體。
9. 如請求項 1 所述之組成物，其中該聚合物包含一乙烯基骨架 (ethylenic backbone)。

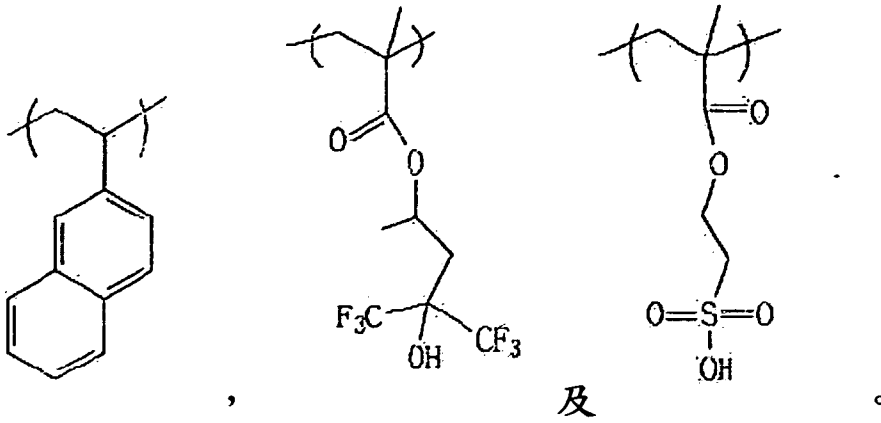
10. 如請求項 9 所述之組成物，其中該聚合物包含單體單元，該些單體單元係選自乙烯基(vinyl)、丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、及其各種組合所組成之群組。
11. 如請求項 9 所述之組成物，其中該芳香族部分體為該乙烯基骨架之垂基(pendant)。
12. 如請求項 1 所述之組成物，其中該折射係數 n 約為 1.4 或更小。
13. 如請求項 1 所述之組成物，其中該組成物具有在 193 奈米照射波長下約 0.05 至 0.25 之一消光(extinction)係數。
14. 如請求項 7 所述之組成物，其中該聚合物具有至少一單體單元，該單體單元具有一結構，該結構係選自：



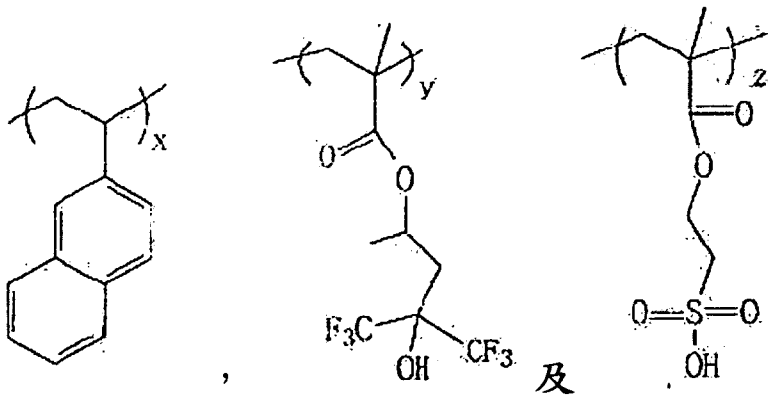
15. 如請求項1所述之組成物，其中該聚合物具有至少一單體單元，該單體單元具有一結構，該結構選自以下所組成之群組：



16. 如請求項1所述之組成物，其中該聚合物具有下列之單體單元：

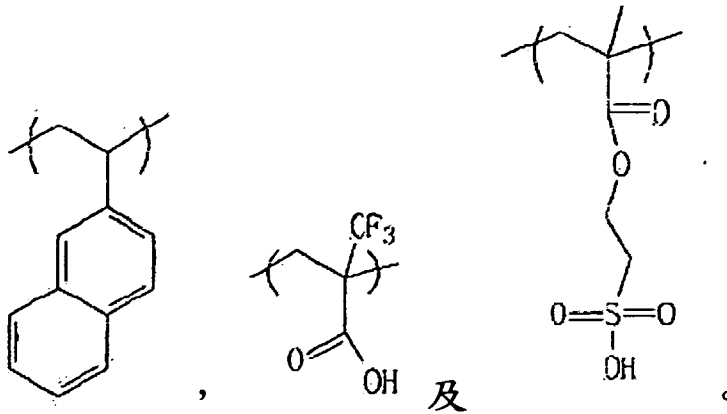


17. 如請求項 16 所述之組成物，其中該聚合物係主要由 (consists essentially) 下列單體單元所組成：

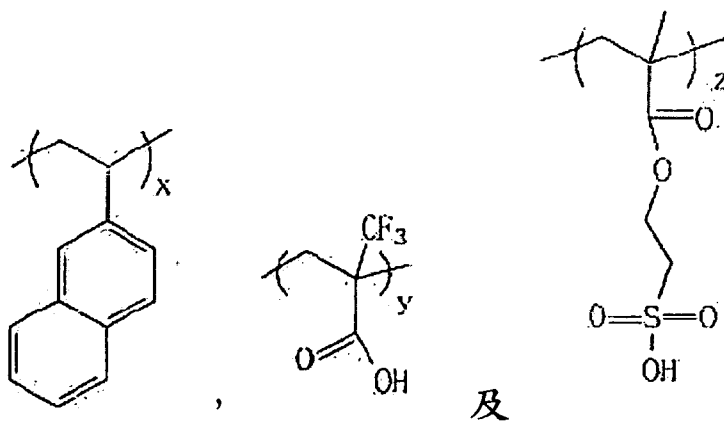


其中， x 約 35-65， y 約 20-65 及 z 約 5-30。

18. 如請求項 1 所述之組成物，其中該聚合物具有下列之單體單元：



19. 如請求項 18 所述之組成物，其中該聚合物係主要由以下之單體單元所組成：



其中， x 約 25-60， y 約 30-70 及 z 約 5-25。

20. 如請求項 1 所述之組成物，其中該聚合物具有約 1500-50000 之一重量平均分子量。

21. 一種形成一圖案化材料特徵於一基材上之方法，該方法包含：

- (a) 提供一材料表面於一基材上；
- (b) 形成一照射感光(radiation-sensitive)的光阻層於該材料表面上；
- (c) 形成一頂層的抗反射塗層於該光阻層上，該抗反射塗層主要包含(consisting essentially of)：(i)可溶解於鹼性水溶液之一聚合物，該聚合物具有芳香族部份體與含硫之酸性部分體，且具有至少約 1000 之一重量平均分子量，且在 193 奈米照射波長下具有小於 1.5 之折射係數 n ；以及(ii)一溶劑；
- (d) 圖案化曝光該光阻層於輻射線中，藉此產生一圖案化曝光區域於該光阻層中；
- (e) 選擇性移除一部份之該光阻層及該抗反射塗層，以暴露該材料表面之一部分；以及
- (f) 蝕刻或離子植入該材料表面之該暴露部分，藉此形成該圖案化材料特徵。

22. 如請求項 21 所述之方法，其中該輻射線為具有約 193nm 波長之紫外線。

23. 如請求項 21 所述之方法，其中該材料層選自介電質、金

屬及半導體所組成之群組。

24. 如請求項 21 所述之方法，其中該芳香族部分體係獨立地選自具取代基或不具取代基形式之聯結的芳香族部分體、雜環芳香族部分體、及其各種組合所組成之群組。
25. 如請求項 21 所述之方法，其中該聚合物更包含促進該組成物在鹼性水溶液中溶解度的部分體。
26. 如請求項 25 所述之方法，其中促進溶解度之該部分體係選自羥基、磺醯胺基、N-羥二羧亞胺基、其他二羧亞胺基、其他胺基及其他亞胺基所組成之群組。
27. 如請求項 21 所述之方法，其中該聚合物更包含含氟部分體。
28. 如請求項 21 所述之方法，其中該聚合物包含一乙烯基骨架。
29. 如請求項 28 所述之方法，其中該聚合物包含單體單元，

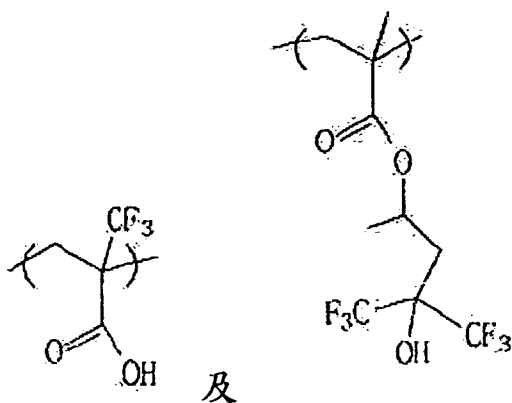
該單體單元選自乙烯基、丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯及其各種組合所組成之群組。

30. 如請求項 28 所述之方法，其中該芳香族部分體為該乙烯基骨架之垂基。

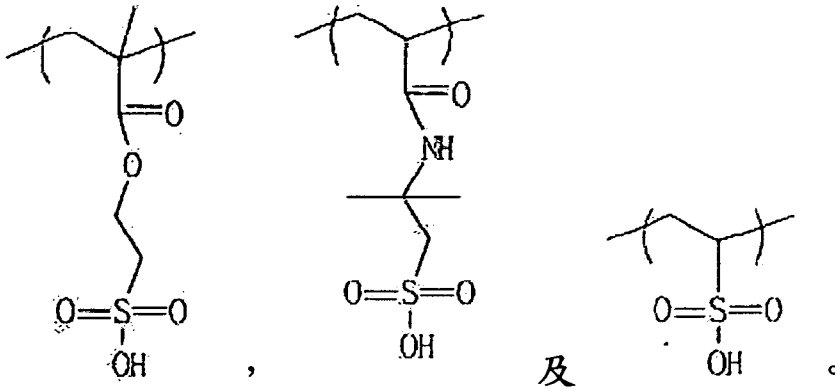
31. 如請求項 21 所述之方法，其中該折射係數 n 為約 1.4 或更小。

32. 如請求項 21 所述之方法，其中該抗反射塗層在 193 奈米照射波長下具有約 0.05 至 0.25 之一消光係數 k 。

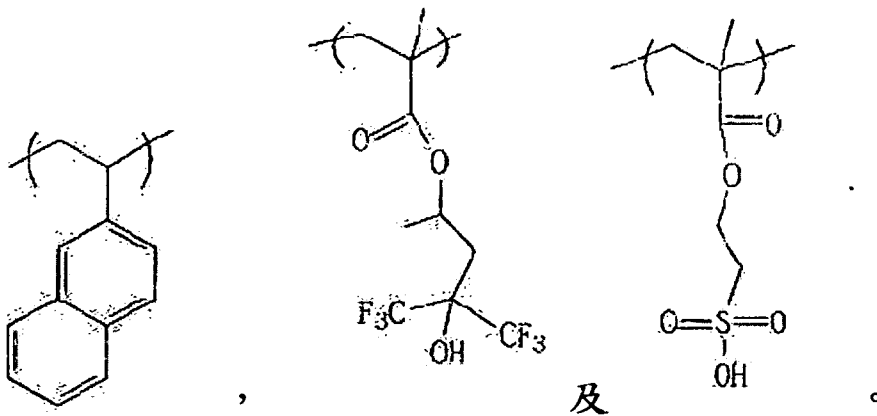
33. 如請求項 27 所述之方法，其中該聚合物具有至少一單體單元，該單體單元具有一結構，該結構係選自以下所組成之群組：



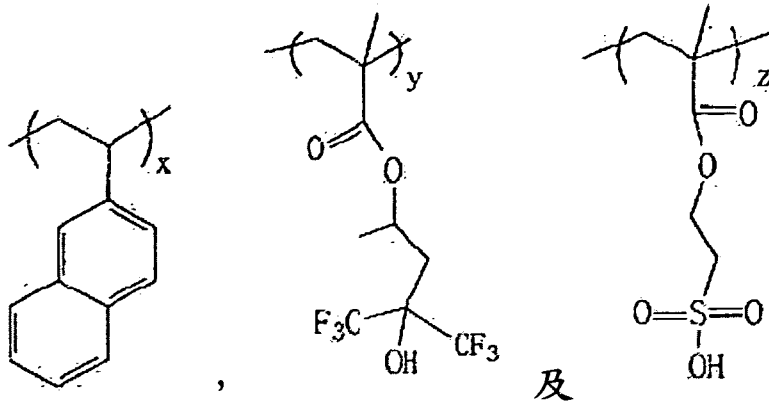
34. 如請求項 21 所述之方法，其中該聚合物具有至少一單體單元，該單體單元具有一結構，該結構選自以下所組成之群組：



35. 如請求項 21 所述之方法，其中該聚合物具有下列之單體單元：

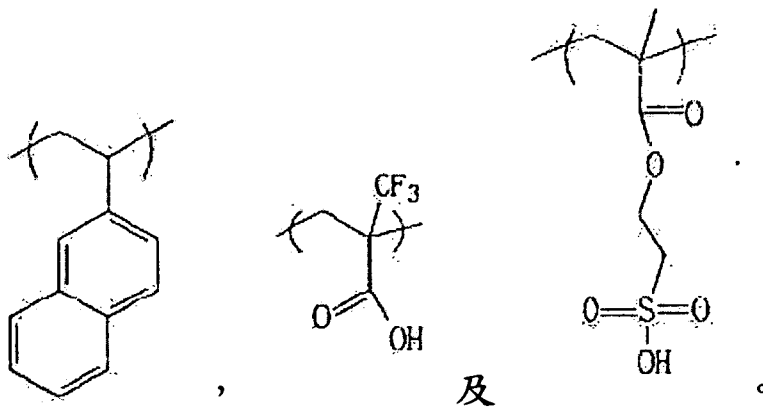


36. 如請求項 35 所述之方法，其中該聚合物係主要由下列單體單元所組成：

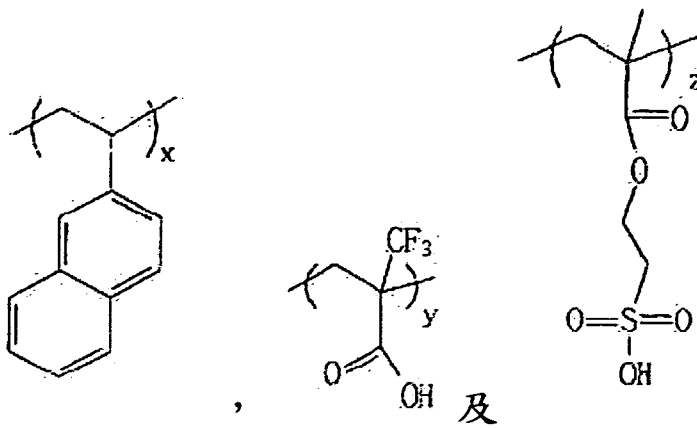


其中， x 約 35-65， y 約 20-65 及 z 約 5-30。

37. 如請求項 21 所述之方法，其中該聚合物具有下列之單體單元：



38. 如請求項 37 所述之方法，其中該聚合物係主要由下列單體單元所組成：



其中， x 約 25-60， y 約 30-70 及 z 約 5-25。

39. 如請求項21所述之方法，其中該聚合物具有約1500-50000之一重量平均分子量。