



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102770807 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201080064595. 7

(22) 申请日 2010. 10. 22

(30) 优先权数据

12/711, 748 2010. 02. 24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 08. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/053652 2010. 10. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/106040 EN 2011. 09. 01

(73) 专利权人 国际商业机器公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 S · D · 伯恩斯 D · R · 梅代罗斯

D · 法伊弗

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 夏正东

(51) Int. Cl.

G03F 7/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007/0015083 A1, 2007. 01. 18, 说明书第
[0011-0075] 段.

US 6743726 B2, 2004. 06. 01, 全文.

审查员 周庆成

权利要求书2页 说明书11页

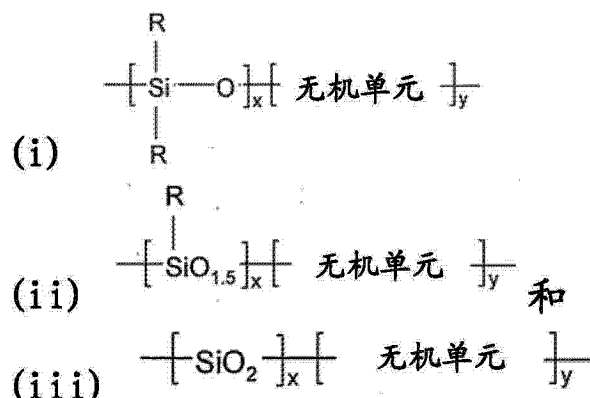
(54) 发明名称

抗反射硬掩模组合物以及使用其制备图案化
材料的方法

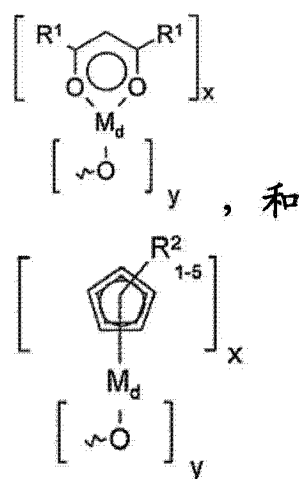
(57) 摘要

该抗反射硬掩模组合物层包含聚合物, 该聚
合物在主链之中具有 Si-O 以及非硅无机组成部
分。该聚合物包含至少发色团组成部分和透明组
成部分以及交联组分。抗反射硬掩模组合物层用
于在衬底之上形成图案化材料的方法。

1. 抗反射硬掩模组合物, 包含聚合物, 该聚合物具有选自以下的重复结构单元:



其中 x 至少是 1; y 至少是 1; R 是有机官能单元, 其选自一个或多个发色团组成部分、透明组成部分、以及交联组分, 其中所述无机单元选自



其中 x 以及 y 具有以上给出的含义; M_d 选自 Ti, Zr, Hf, Sc, Y, V, Nb, Ta 以及镧系稀土金属; R^1 是相同或者不同的以及选自 C_1 - C_6 烷基, C_1 - C_6 烷氧基, 苯基以及苯氧基; 以及 R^2 是相同或者不同的以及选自 C_1 - C_6 烷基以及 C_1 - C_6 烷氧基。

2. 权利要求 1 所述的组合物, 其中 M_d 选自 La。

3. 权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中所述聚合物还包含酸产生剂。

4. 权利要求 3 所述的组合物, 其中所述聚合物还包含附加交联组分。

5. 权利要求 4 所述的组合物, 其中所述附加交联组分选自甘脲, 甲氧基化甘脲, 丁基化甘脲, 四甲氧基甲基甘脲, 甲基丙基四甲氧基甲基甘脲, 2, 6-双(羟甲基)-对-甲酚, 醚化氨基树脂, 甲基化蜜胺树脂, N-甲氧基甲基蜜胺, 丁基化蜜胺树脂, N-丁氧基甲基蜜胺, 双环氧基物质, 双酚, 及其混合物。

6. 权利要求 5 所述的组合物, 其中所述双酚是双酚 A。

7. 权利要求 4 所述的组合物, 其中所述附加交联组分存在的浓度, 基于固体, 为 1wt. % - 20wt. %。

8. 权利要求 3 所述的组合物, 其中所述酸产生剂选自 2, 4, 4, 6-四溴环己二烯酮, 苯偶姻甲苯磺酸酯, 2-硝基苄基甲苯磺酸酯, 有机磺酸的烷基或者全氟烷基酯, 及其混合物。

9. 权利要求 3 所述的组合物, 其中所述酸产生剂存在的浓度, 基于固体, 为

1wt. % -20wt. %。

10. 权利要求 1 或 2 所述的组合物,其包含基于固体为 5wt. % -20wt. %的有机溶剂。

11. 权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述组合物为厚度 30 纳米 -500 纳米的层。

12. 权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述聚合物的重均分子量为至少 500。

13. 权利要求 12 所述的组合物,其中所述重均分子量范围为 1,000-10,000。

14. 在衬底上形成图案化材料的方法,包括如下步骤:

(a) 在衬底上提供材料层;

(b) 在所述材料层上形成权利要求 1-13 任一项的抗反射硬掩模组合物;

(c) 在所述抗反射硬掩模组合物上方形成辐射 - 敏感的成像层;

(d) 使所述成像层对辐射进行图案形成曝光由此在所述成像层中产生辐射 - 曝光区域的图案;

(e) 有选择地除去所述成像层和所述下面的抗反射硬掩模组合物的一部分以使所述材料层的一部分曝露;以及

(f) 蚀刻所述材料层的所述曝露部分由此形成图案化材料构造。

15. 权利要求 14 所述的方法,其中所述材料层是导电材料,半导体材料,磁性材料,绝缘材料,电介质材料,或者其组合。

16. 权利要求 15 所述的方法,其中所述导电材料是金属。

17. 权利要求 15 所述的方法,其中所述材料层选自氧化硅,氮化硅,多晶硅,以及包含硅、碳以及氧的低 -k 电介质材料。

18. 权利要求 14 所述的方法,其中所述辐射选自波长小于 200 纳米的紫外线,以及电子束辐射。

19. 权利要求 14 所述的方法,其中通过在等离子体中反应性离子蚀刻发生所述蚀刻,该等离子体包含碳、氟、氯、溴、硫、氢、氧或其混合物。

20. 权利要求 14 所述的方法,其中所述步骤 (e) 发生通过所述衬底与显影剂接触而发生,该显影剂选自有机溶剂、氢氧化四甲铵水溶液、氢氧化铵水溶液、及其混合物。

抗反射硬掩模组合物以及使用其制备图案化材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体器件以及,更具体而言,涉及抗反射硬掩模组合物以及抗反射硬掩模组合物用于加工半导体器件的技术。

背景技术

[0002] 在半导体器件生产中保持成本以及性能具有竞争性的需要一直驱使该工业持续增加设备密度从而伴随着器件几何尺寸的缩小。为促进设备尺寸缩小,正在研究新型光刻材料,方法和工具。典型的光刻技术包括形成图案化抗蚀剂层通过使该辐射-敏感的抗蚀剂对成像辐射进行图案形成(patternwise)曝光。随后该图像通过使曝光的抗蚀剂层接触材料而显影(一般为含水的碱性显影剂)以有选择地除去部分抗蚀剂层以显示所想要的图案。随后,通过蚀刻在图案化抗蚀剂层开口中的材料,将图案转移至下层材料。在该转移完成之后,然后除去残留抗蚀剂层。一般,采用 248nm 以及 193nm 光刻印刷亚 200nm 结构。

[0003] 为使此完成,具有更高数值孔径(NA)的工具正在出现。更高NA使分辨率提高但空间图像投射到该抗蚀剂之上的景深减小。因为景深减小,所需要的抗蚀剂更薄。随着抗蚀剂的厚度减小,该抗蚀剂作为掩模用于随后干蚀刻图案转印至下层衬底的有效性变差。通过当前的单层抗蚀剂显示出的耐蚀刻性无显著改善,对于高分辨率的光刻而言,这些体系不能提供所需要的光刻法以及蚀刻性能。

[0004] 单层抗蚀剂体系的另一问题是临界尺寸(CD)控制。众所周知在紫外光(UV)波长下以及深紫外光(DUV)波长下衬底反射产生驻波效应以及抗蚀剂凹痕,其严重地限制单层抗蚀剂的CD控制。凹痕由衬底表面状态以及不均匀的衬底反射产生,其引起在抗蚀剂上的曝光能量的局部变化。驻波是薄膜干涉(TFI)或者穿过该抗蚀剂厚度方向的光强度的周期变化。这些光学偏差的引入是因为抗蚀剂的平面化表现出的贯穿下层构形的厚度不同。由于光学相位方面改变很少,薄膜干涉在单层光致抗蚀工艺CD控制中起支配的作用,引起有效曝光剂量方面大的改变。薄膜干涉效应公开在“抗蚀剂工艺的光学性能的优化”(T. Brunner, SPIE 论文集第 1466 卷,第 297 页,1991)中,其教导引入本文作为参考。

[0005] 底部抗反射涂层或者 BARC 已经与单层抗蚀剂一起使用以减少薄膜干涉。然而,这些薄吸收 BARC 具有根本的局限。对于一些光刻成像处理来说,所使用的抗蚀剂无法对随后蚀刻步骤提供足够的耐受性而无法使得所需要的图案有效转移至该抗蚀剂之下的层。该抗蚀剂一般在将该图案转移进入下层的 BARC 以及衬底之中后有所损耗。此外,迁移至更小的亚-90nm 结点构造尺度需要用超薄型抗蚀剂(>200nm)以免图像破坏。在许多需要大蚀刻深度,和/或需要应用某些蚀刻剂用于给定的下部材料的情况下,该抗蚀剂厚度不足以完成该蚀刻过程。此外,使用的辐射-敏感的抗蚀剂材料无法对随后蚀刻步骤提供足够的耐受性,不足以使所需要图案有效转移至该辐射-敏感抗蚀剂以及抗反射涂层(ARC)之下的层。

[0006] 在许多待蚀刻的下部的材料层厚,需要大刻蚀深度、需要应用某些蚀刻剂用于给定的下层材料、或者上述任何组合的情况下,需要使用抗反射硬掩模。该抗反射硬掩模层可

以作为在该图案化的辐射-敏感抗蚀剂材料以及下部的待图案化的材料层之间的中间层。该抗反射硬掩模层通过活性离子刻蚀 (RIE) 接收来自该图案化的辐射-敏感的抗蚀剂材料层的图案继之以将图案转移至下部的材料层。该抗反射硬掩模层应能承受将图案转移至下部的材料层之上所需要的刻蚀过程。此外,需要薄的抗反射硬掩模层来通过 RIE 接收来自该抗蚀剂层的图案,尤其是如果使用薄抗蚀剂的话。尽管许多用作 ARC 组合物的材料是已知的,但是对改进的对该辐射-敏感的抗蚀剂材料以及下部的材料层具有高度蚀刻选择性的抗反射硬掩模组合物存在需要。此外,许多已知的抗反射硬掩模难以涂布于该衬底,例如,涂布这些 ARC 可能需要利用化学气相淀积 (US 6316167; US 6514667)。有益的是通过旋涂技术涂布该抗反射硬掩模材料,如同目前用于生产的常规的有机 BARC。

[0007] 此外,在图形传递以后,难以除去抗反射硬掩模材料。一般,有机的 BARC 通过湿或者干灰化方法除去。CVD 在没有损伤下部的电介质衬底的情况下,难以除去沉积硬掩模层。理想的是,该抗反射硬掩模材料可以通过对下部衬底的高选择性湿汽提容易地除去。

[0008] 由此,需要能实施具有高蚀刻选择性还足以耐受多次蚀刻的光刻技术。上述光刻技术将会制造出高度复杂的半导体器件。

发明内容

[0009] 本发明提供抗反射硬掩模组合物以及抗反射硬掩模组合物用于加工半导体器件的技术。在本发明的一个方面中,提供用于光刻法的抗反射硬掩模层。

[0010] 该抗反射硬掩模层包含聚合物以及交联组分,该聚合物具有 Si-O 主链包含结合进该主链之中的非硅基无机组成部分,该主链包含至少一种发色团组成部分和至少一种透明组成部分。该聚合物可以包含酸产生剂以及附加交联组分的任何组合。

[0011] 在本发明的另一方面中,提供加工半导体器件的方法。该方法包含的步骤为:在衬底上提供材料层;在该材料层上形成抗反射硬掩模层,在该抗反射硬掩模层上形成辐射-敏感的图像层;该辐射-敏感的图像层对辐射进行图像形成曝光 (patternwise exposing) 由此在该图像层中产生辐射-曝光区域图案;选择性除去辐射-敏感的图像层以及该抗反射硬掩模层的一部分用于使该材料层的部分曝露;以及蚀刻该材料层的曝露部分,由此在该衬底上形成图案化材料构造 (feature)。此外本发明还公开在形成图案以后残余的抗反射硬掩模层的脱除。

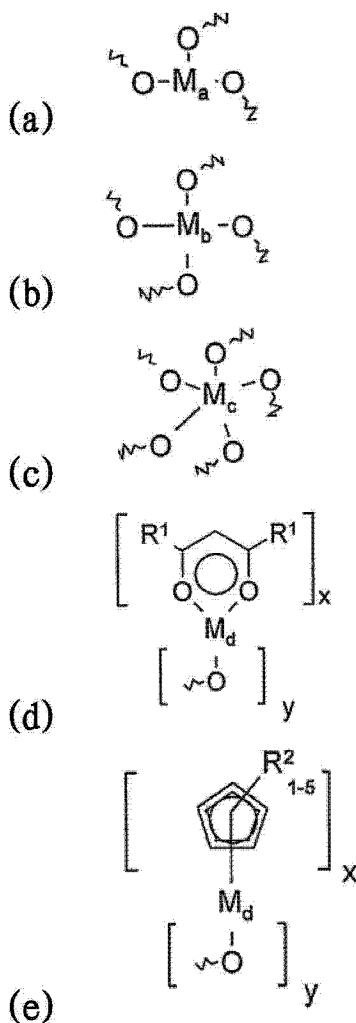
[0012] 对本发明更完整的理解,以及本发明另外的特征以及优势,将参考以下详细说明以及附图公开。

[0013] 优选实施方案详细说明

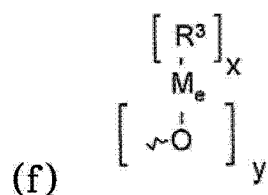
[0014] 本申请公开包含抗反射硬掩模组合物 (在下文为“该组合物”) 的光刻结构。在本发明的一个方面中该组合物包含具有 Si-O 主链的聚合物,该聚合物包含结合进该主链的非硅无机组成部分,该聚合物包含至少一种发色团组成部分,至少一种透明组成部分,以及交联组分。该聚合物可以包含酸产生剂以及附加交联组分的任何组合。该组合物包含具有 Si-O 主链的聚合物以及结合入该主链的非硅无机单元具有选自如下的

的重复结构式: (a) $\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{---Si---O---} \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]_x$ 无机单元 $\left[\text{---} \right]_y$; (b) $\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{---SiO}_{1.5}\text{---} \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]_x$ 无机单元 $\left[\text{---} \right]_y$; 和

(c) $\left[\text{SiO}_2 \right]_x$ 无机单元 $\left[\right]_y$, 其中 x 至少是 1; y 至少是 1; R 是发色团, 至少一种透明组成部分, 或者至少一种透明组成部分以及交联组分条件是该无机的单元不包含硅; 以及 [0015]



[0016]



[0017] 其中 x 以及 y 具有以上含义; M_a 是 Sc, Y, La, B, Al, Ga, In 或者镧系金属; M_b 是 Ti, Zr, Hf, Ge 或者 Sn; M_c 是 V, Nb, Ta, P 或者

$\begin{array}{c} \sim\sim\sim \\ | \\ \text{O}-\text{M}'-\text{O} \\ | \\ \sim\sim\sim \end{array}$ M_d 是 Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, 镧系金属, V, Nb 或者 Ta; M_e 是 Ge 或者 Sn; M' 是 V 或者 P; R^1 是相同或者不同的以及是 C_1 - C_6 烷基, C_1 - C_6 烷氧基, 苯基或者苯氧基; R^2 是相同或者不同的以及是 C_1 - C_6 烷基或者 C_1 - C_6 烷氧基; R^3 是相同或者不同的以及是 C_1 - C_6 烷基或者苯基, 条件是 M_d 可以是另一过渡金属或者是周期表第 2-5 族的金属。

[0018] 在示范性的实施方案中, 其中该聚合物包含在主链中的 Si-O 以及不包括 Si 的无

机单元,该组合物具有至少一个或多个 Si-O 单元和至少一个或多个不含硅无机单元。在该聚合物主链之内无机单元的存在确保该组合物的硬掩模性能(尤其当任何一个下层包含氧化硅、氮化物和/或包含 Si 以及 C 的电介质时)以及可剥离性(stripability)。该包含 Si-O- 的单元可以是硅氧烷,倍半硅氧烷或者硅氧化物(溶胶凝胶)构造模块。该抗反射硬掩模层应该具有溶液以及涂膜形成特征有助于通过常规的旋涂形成层。

[0019] 如上述,各 R 基团可以是发色团组成部分,以及透明组成部分,或者交联组分。在它的主链中包含 Si-O 键的聚合物通常对于大多数使用的波长是透明的。然而,可能需要引入含氟组成部分,其对于成像辐射实质上是透明的。在有些情况下,该交联组分可以是透明或者发色团组成部分,这取决于连接于 Si-O 单元的有机官能团。有时,取决于存在的金属,该无机单元还可以作为该发色团,这是由于一些金属氧化物类似 Si-O 单元,在所要求图像辐射下是不透明的。将该透明组成部分以及发色团组成部分平衡以获得在适合光刻法的任何辐射下的抗反射性所需要的吸光率。

[0020] 该发色团组成部分可以包含任何合适的发色团组成部分,其可以接枝于含 SiO 的单元之上,有着合适的辐射吸收特征以及其对该抗反射硬掩模组分或任何位于上部的(overlaying)辐射-感光层的性能没有不利影响。合适的发色团组成部分包括,但是不局限于,苯基、1,2-苯并菲(chrysenes)、苝、氟代蒽烯(fluoranthrenes)、蒽酮、二苯甲酮、噻吨酮、以及蒽。蒽衍生物,比如在 Renner 的美国专利 US4,371,605 包含 N-羟基酰胺和 N-羟基酰胺磺酸盐的可光聚合组合物”中公开的那些,其公开内容引入本文作为参考,也可以使用(例如,9-蒽甲醇对于 248 纳米(nm)光刻法来说是优选发色团)。该发色团组成部分优选不包含氮,除了可能使诸如在苯酚噻嗪之类的氨基氮减活之外。对于 193nm 光刻法而言,包含不饱和碳键,例如,碳-碳双键的脂族化合物,也是合适的发色团。对于 157nm 光刻法而言,包含饱和碳-碳键的化合物可以当作发色团。

[0021] 该发色团组成部分可以通过酸催化的 O-烷基化或者 C-烷基化而化学连接于 Si-O 或者无机单元,比如通过弗瑞德-克来福特烷基化。可选择的是,该发色团组成部分可以通过酯化机理连接于含 SiO 的单元。在示范性的实施方案中,约 1% 至约 40% 的含 SiO 的单元包含发色团组成部分。发色团组成部分的连接位置可以是芳基,比如羟基苄基或者羟基甲基苄基。可选择的是,该发色团组成部分可以通过与存在的比如醇之类的组成部分反应,连接于 Si-O 单元。用于把该发色团组成部分连接在该含 SiO 单元上的反应,优选包含羟基酯化。

[0022] 此外,该无机单元可以作为该发色团,这是由于一些金属在所要求波长下吸收。该金属出于稳定性原因可要求配位体。此配位体,比如环戊二烯基可以当作发色团以及必须与含 Si-O 的单元平衡以为了抗反射性能获得适当的吸光率。

[0023] 该透明组成部分可以根据使用的成像辐射波长或者特性而变化。在 248nm 光刻法的情况下,则该透明组成部分可以包括苯基以及苯酚-基取代基。在 193 或者 157nm 光刻法情况下,使用的透明组成部分通常是有机组成部分,其不含不饱和碳-碳键。具有饱和碳-碳键的官能团可以包括醇、醚以及环氧化物。

[0024] 为获得该组合物要求的光学性质,小于或等于约 50% 该透明组成部分应该包含不饱和碳碳键,特别是在 193nm 光刻法情况下。在 157nm 光刻法情况下,该透明组成部分可包含碳氟取代基以提高透明度。合乎需要的是平衡透明组成部分以及发色团组成部分的数目

以提供合适的能量吸收和抗反射组合。

[0025] 此外该组合物包含交联组分。该交联组分可以连接于聚合物（例如在该聚合物主链上），或者可以外部包括（即不连接于该聚合物），或者两者的组合。此外，该交联组分可以是连接于该主链的聚合物以及自交联或者与外部交联。交联可以通过酸催化，优选，通过在该组合物之内的热活化酸产生剂来产生。通过产生酸催化的交联反应通过加热而活化。酸产生剂将在以下详细公开。因此该组合物需要烘焙以获得足够的交联以使膜在有机溶剂和水基中不溶。

[0026] 该交联组分包含任何合适的在负性光致抗蚀剂领域中已知的交联官能团，其与该组合物其它组分相容。该交联组分可以用于在所产生的酸存在下交联该聚合物。

[0027] 适合的交联组分包括，但是不局限于，芳族醇，以及用于 248nm 光刻法的苯酚 - 基取代基。该优选的用于 193 以及 157 纳米光刻法的交联组分包括连接于不含不饱和碳碳键的取代基的醇以及环氧化物，以及含氟的醇和环氧化物取代基，以及包含上述醇以及环氧化物中至少之一的组合物。此外合适的交联组分可以包括乙烯基醚。

[0028] 该交联组分还可包含在该组合物合成期间形成，连接于该 SiO 组成部分的 SiOH 键（硅烷醇）。交联也可通过经由溶胶凝胶法的硅烷醇缩合实现，其中 SiOH 键缩合以形成 Si-O-Si 键。该 SiOH 基团也可以与连接于无机单元的金属 -OH 基团反应以形成 Si-O- 金属键。该 Si-O-Si 以及 Si-O- 金属键连接该聚合物以在有或者没有如上所述交联组分的情况下形成交联的网格。

[0029] 适用于本发明的透明组成部分，生色团组成部分以及连接于 Si-O 单元的交联组分实例进一步地公开在 US 6730454 中以及申请号为 JP2004-158639 日本专利申请，提交日期 5/28/2004；优先权申请号 2003-157808 日本专利申请，优先权日期为 6/3/2004 以及申请号 2004-172222 的日本专利申请，提交日期 6/10/2004，和在其中的参考引证，它们的公开内容引入本文作为参考。

[0030] 该组合物包含聚合物，该聚合物具有 Si-O 组成部分以及无机组成部分，其包含该透明组成部分、发色团组成部分以及连接于聚合物主链的交联组分的任何组合，任何比例。典型的组合物可以包含 1-50 摩尔 % 发色团单元以及 1-99 摩尔 % 该透明组成部分和 / 或该交联组分以及 0-20 重量 % 外部的交联组分。

[0031] 在主链单元中包含 Si-O 以及无机单元的聚合物的重均分子量，在与任何交联组分反应之前，为至少约 500。举例来说，该 Si-O 以及无机组成部分的重均分子量可以为约 1,000 至约 10,000。

[0032] 该组合物可以包含附加交联组分。该附加交联组分优选包含化合物，该化合物可以与任何聚合物以合适的方式起反应，包括，例如，通过产生的酸而催化、和 / 或加热。通常，该附加交联组分可以包含任何负性光致抗蚀剂领域已知的附加交联试剂，其与该组合物的另外组分相容。合适的附加交联试剂包括，但是不局限于，甘脲化合物，其包括甲基化甘脲，丁基化甘脲，四甲氧基甲基甘脲，甲基丙基四甲氧基甲基甘脲，甲基苯基四甲氧基甲基甘脲，2,6-双（羟甲基）-对-甲酚化合物、醚化氨基树脂，其包括甲基化蜜胺树脂、N-甲氧基甲基-蜜胺、丁基化蜜胺树脂、N-丁氧基甲基-蜜胺、双环氧物质、双酚、双酚-A 以及包含至少一种上述附加交联试剂的组合物。

[0033] 合适的甘脲化合物包括 POWDERLINK™ 化合物，Cytac Industries 的商标。适合的

2,6-双(羟甲基)-对-甲酚化合物包括公开在 Masaaki 的日本专利申请 JP1293339A2“光刻胶组合物”中的那些,其公开内容引入本文作为参考。合适的甲基化甘脲以及丁基化甘脲包括公开在 Kirchmayr 的加拿大专利 CA1204547,“基于可酸固化树脂的可固化组合物,和用于固化该树脂的方法”中的那些,其公开内容引入本文作为参考。

[0034] 该组合物可以还包含酸产生剂。该酸产生剂包含酸产生基团,其当加热处理时释放酸(热致酸产生剂)。可以使用各种已知的热致酸产生剂,其包括但不限于 2,4,4,6-四溴环己二烯酮、苯偶姻甲苯磺酸酯、甲苯磺酸 2-硝基苄基酯、有机磺酸的其它烷基/全氟烷基酯以及包含至少一种前述热致酸产生剂的组合物。在活化时产生磺酸的化合物通常是适宜的,并且包括以下文献所公开的热活化的酸产生剂:Sinta 等人的 US 5,886,102“抗反射涂料组合物”(以下称作“Sinta”)和 Pavelchek 等的 US 5,939,236“包含光致酸产生剂的抗反射涂料组合物”(以下称作“Pavelchek”),其公开内容通过引入本文作为参考。

[0035] 辐射-敏感的酸产生剂可以替换该热致酸产生剂,或者与该热致酸产生剂组合使用。可以使用在抗蚀剂领域中通常已知的辐射敏感酸产生剂,只要它们与该组合物另外组分相容。合适的辐射-敏感的酸产生剂包括 Sinta 和 Pavelchek 中公开的那些。

[0036] 当使用辐射-敏感的酸产生剂时,可以通过使用导致酸产生的辐射而降低交联温度,其依次催化该交联反应。即使使用辐射-敏感的酸产生剂时,可以对该组合物进行热处理以加速该交联过程。使该交联方法加速是有益的,举例来说,在生产流水线加工情况下。

[0037] 适用于本发明的外部交联剂以及酸产生剂的另外的实例公开在 US 6730454 中以及日本专利申请 JP2004-158639(提交日期 5/28/2004;优先权日本专利申请 JP2003-157808,优先权日期为 6/3/2004)以及日本专利申请 JP2004-172222(提交日期 6/10/2004)和在其中引证的参考文献。

[0038] 该组合物可以包含基于固体约 1wt.% 至约 20wt.% 的酸产生剂。举例来说,该组合物可以包含基于固体约 1wt.% 至约 15wt.% 的酸产生剂。

[0039] 该组合物可以与任何需要的抗蚀剂材料组合使用以形成光刻结构。在示范性的实施方案中,该抗蚀剂材料可以用更短波长的紫外线成像,比如,用波长大约 248nm 或者更短,或者用电子束辐射。合适的抗蚀剂材料公开于比如 Bucchignano 等人的美国专利 US 6,037,097,“使用新改进的 KRS 抗蚀剂体系对掩模制备的 E-束施用”中,其公开内容引入本文作为参考。

[0040] 该组合物在涂布至所要求的衬底之前一般包含溶剂。合适的溶剂包括通常与抗蚀剂材料一起使用的溶剂以及其对该组合物的性能不具有过度不良影响。示例性的溶剂包括,但是不局限于,丙二醇单甲基醚乙酸酯、丁醇、丙二醇单甲醚、环己酮以及乳酸乙酯。该组合物中该溶剂含量应使获得的固体含量为约 5wt.% 至约 20wt.%. 更高固体含量配方通常会产生更厚涂层。本发明组合物还可以包含少量的辅助组分,例如,碱添加剂,如本领域已知的。

[0041] 本申请提供的组合物具有满足要求的储存期限。此外,本申请提供的组合物防止由于,例如受该硬掩模层的酸污染而与成像层产生不利的相互作用。

[0042] 可以通过使用惯用方法将由在该在聚合物主链中包含 Si-O 以及无机单元该聚合物、交联组分以及酸产生剂以及要求的任何其它组分合并制备该组合物。以下描述使用该组合物形成抗反射硬掩模层。

[0043] 该组合物特别用于和光刻方法,例如,使用 193nm,157nm, x- 射线,电子束或者其它的成像辐射的光刻方法,一起使用来制备半导体器件。由此,本申请进一步公开用于加工半导体器件的方法。

[0044] 半导体光刻应用通常涉及将图案转移至在半导体衬底上提供的材料层。本发明的组合物可以在通过旋涂继之以烘焙以获得交联以及除去溶剂,而在材料层之上形成为抗反射硬掩模层。在示范性的实施方案中,烘焙在小于或等于约 250 摄氏度(°C)的温度下实施。比如,烘焙可以在从约 150°C 至约 220°C 的温度下实施。烘焙的持续时间可以根据层的厚度以及烘焙温度而不同。在另外的示范性的实施方案中,烘焙可以在成形气氛中在约 250°C 至约 400°C 的温度下实施。

[0045] 由该组合物形成的抗反射硬掩模层厚度可以根据所要求作用而变化。对于一般的用途而言,该抗反射硬掩模层厚度为约 30 纳米(nm)至约 500nm。该抗反射硬掩模层防止侧向蚀刻以及即使在通常与有机抗反射层相关联的厚度下也可以作为硬掩模层。

[0046] 另一方面,本发明包含在衬底上形成图案化材料构造的方法,该方法包含:

[0047] (a) 在衬底上提供材料层;

[0048] (b) 在所述材料层上形成抗反射硬掩模组合物;

[0049] (c) 在所述抗反射的硬掩模组合物上方形成辐射-敏感的成像层;

[0050] (d) 使所述成像层对辐射图案曝光(patternwise)由此在所述成像层中产生辐射-曝光区域图案;

[0051] (e) 有选择地除去所述成像层和所述抗反射硬掩模组合物的一部分以使所述材料层的一部分曝露;以及

[0052] (f) 蚀刻所述材料层的所述曝露部分由此形成图案化材料构造(feature)。

[0053] 该材料层可以是导电材料,半导体材料,磁性材料,绝缘材料,金属,电介质材料或者包含上述材料至少之一的组合,取决于生产过程的阶段以及该最终产品所需要的材料。材料层的一些具体实例包括氧化硅材料、氮化硅材料、多晶硅材料以及本领域已知的低-k 电介质材料,其一般包括硅、碳、以及氧。

[0054] 该抗反射硬掩模层优选直接涂覆在待图案化的材料层之上。然后,或者直接地或间接地,在该抗反射硬掩模层之上形成辐射-敏感的成像层。

[0055] 该辐射-敏感的成像层可以使用旋转-涂布技术涂布。然后该衬底同该材料层,该抗反射硬掩模层以及该辐射-敏感的成像层可以加热,即,预曝光烘焙,以除去溶剂以及改善该辐射-敏感的成像层粘结性。该辐射-敏感的成像层应该尽可能薄同时仍然基本上均匀以及足以经得起后续加工,比如反应性离子蚀刻,以将光刻图案转移至下部的材料层。预曝光烘焙的持续时间可以是约 10 秒至约 900 秒。比如,预曝光烘焙的持续时间可以是约 15 秒至约 60 秒。该预曝光烘焙温度可以根据该辐射-敏感的成像层的玻璃化转变温度而不同。

[0056] 在溶剂除去以后,然后,该辐射-敏感成像层暴露于所要求的辐射而形成图案,比如,紫外光波长小于或等于约 200nm,即,193nm 紫外光。当使用扫描粒子束,比如电子束时,可以通过该粒子束扫描穿过该半导体器件以及依照所要求图案有选择地施加该粒子束获得图案形成曝光。然而,一般,当波状的辐射,比如 193nm 紫外线,使用时,通过在该辐射-敏感的成像层上方放置的掩模实施该形成图案曝光。对于 193nm 紫外线而言的曝光总能量可

以小于或等于约 100 毫焦耳每平方厘米 (毫焦耳/cm²)。比如,总曝光能量可以小于或等于约 50 毫焦耳/平方厘米,比如约 15 毫焦耳/平方厘米至约 30 毫焦耳/平方厘米。

[0057] 在形成图案曝光以后,该辐射-敏感的成像层一般被烘焙,例如,后曝光烘焙,以进一步完成该酸-催化反应以及增强曝光图案的对比度。该后曝光烘焙在约 60℃至约 175℃的温度下实施。比如,该后曝光烘焙可以在约 90℃至约 160℃的温度下实施。该后曝光烘焙优选实施约 30 秒至约 300 秒的持续时间。

[0058] 在该后曝光烘焙之后,获得具有所要求图案的辐射-敏感成像层,例如,通过使该辐射-敏感成像层与显影剂接触而显影,比如有机溶剂或者碱性溶液,其选择性溶解和除去该辐射-敏感成像层的暴露于辐射的区域。合适的碱性显影剂溶液包括氢氧化四甲铵 (TMAH) 和/或氢氧化铵的水溶液。然后所生成的光刻结构一般干燥以从该显影剂中去除任何残留溶剂。

[0059] 本发明的组合物有利地用于薄的含硅层用于通过抗蚀剂的反应性离子蚀刻进行高效的图案转移,即使非常薄的亚 200 纳米抗蚀剂厚度也可以使用。通过优化 RIE 条件,在该硅以及有机层之间实现极好的选择性以确保优良的图案转移。一旦该有机层接收到该图案,到下层材料的图案形成可以继续由于存在足够的有机材料留给所有后续蚀刻步骤。该 RIE 等离子体一般包括碳、氟、氯、溴、硫、氢、氧或其混合物。

[0060] 此外,本发明的一个实施方案包括适当的图案转移,其基于在抗蚀剂、抗反射硬掩模组合物以及材料层之间的蚀刻选择性。通过选择 CF₃-基 RIE 化学作用,形成由该抗蚀剂向该抗反射硬掩模组合物的图案转移而没有消耗许多抗蚀剂。该高蚀刻选择性,与为该抗反射硬掩模组合物的选择适当厚度结合,使得更薄的抗蚀剂应用也能实现。然后该图案转移至下层材料之内。该抗反射硬掩模组合物,由于存在无机单元,对于下部材料层显示优良蚀刻选择性。在将该材料层图案化之前,该光致抗蚀剂可以除去或者不除去。该抗反射硬掩模组合物可以通过任何本领域已知方法有选择地从下部材料层除去。有时,尤其是如果下部材料层包含硅的低 k 电介质,可以通过包含氟化物、四甲基铵氢氧化物、或者氢氧化铵的湿剥离剂除去该抗反射硬掩模组合物。

[0061] 本发明的组合物和所得到的光刻结构可用于产生图案化材料层结构,比如金属线布线,接触或者通路的孔,绝缘部分(例如,镶嵌沟槽或者浅沟槽分隔),用于电容器结构的沟槽等,其可被用于设计集成电路设备。该组合物在氧化物、氮化物或者多晶硅的构图层产生中特别有用。

[0062] 该抗反射硬掩模以及产生的光刻结构可用于在该衬底上形成图案构造,比如金属线布线,接触或者通路的孔,绝缘部分,包括镶嵌沟槽或者浅沟槽分隔,用于电容器结构的沟槽,以及任何其它类似结构,其可被用于集成电路设备设计。本申请的教导用于制造氧化物、氮化物、多晶硅或者铬的构图材料层。

[0063] 其中可以使用本发明组合物的一般光刻技术实例公开在 Douglas 的美国专利 US4,855,017 "通过干燥蚀刻反应器用于单一晶片的沟槽蚀刻工艺",Bronner 等的美国专利 US 5,362,663, "形成双井衬底板沟槽 DRAM 池阵列的方法",Akiba 等的美国专利 US 5,429,710, "干燥蚀刻方法",Nulty 的美国专利 US 5,562,801, "蚀刻氧化物层的方法",Golden 等的美国专利 US 5,618,751, "使用抗蚀剂填充后退制备单步骤沟槽的方法",Chan 等的 U.S. 专利 5,744,376, "制造具有顶部屏蔽层的铜互连件的方法",Yew 等人的 U.S. 专

利 5,801,094”双大马烯方法”,Shanmugham 的美国专利 US 5,821,469”在通信系统中用于固定电缆的器件”,Kornblit 的美国专利 US 5,948,570”用于干燥光刻蚀剂的方法”,其公开内容引入本文作为参考。其它图形转移方法的实例公开在 W. Moreau 的 SEMICONDUCTOR LITHOGRAPHY, PRINCIPLES, PRACTICES, AND MATERIALS, Ch. 12-13 (1988) 中,其公开内容引入本文作为参考。尽管示范性的光刻技术公开以及在本申请中作为参考,然而很清楚该本发明不应该局限于任何具体的光刻技术或装置结构。

[0064] 本申请进一步公开图案化光刻结构。该图案化光刻结构包含:衬底;在该衬底之上的材料层;在该材料层之上的图案化抗反射硬掩模层,该图案化抗反射硬掩模层包含该组合物;以及在该抗反射硬掩模层之上的图案化辐射-敏感成像层。

[0065] 尽管本发明的例证性实施方案已经在本申请公开应理解本发明不局限于那些明确的实施方案,以及本领域技术人员可以对其作出各种其它的改变以及改进,只要不背离本发明范围或者精神。提供以下实施例以举例说明本发明的范围以及精神。因为给出这些实施例仅用于例证目的,本发明在其中包含的内容不应该局限于这些实施例。

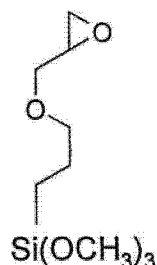
实施例

[0066] 实施例 1:

[0067] 抗反射硬掩模层的制备以及分析

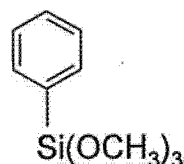
[0068] 向样品小瓶装入 4g 的 **Dowanol®** PM 溶液,从 Aldrich 获得,以及 1g 溶胶凝胶前体混合物。该 **Dowanol®** PM 溶液通过合并 **Dowanol®** PM (100g) 与 FC-4430 表面活性剂 (0.5g) 制备。该 1g 溶胶凝胶前体混合物包含 0.381g 硅烷前体 A (0.45mol%); 0.069g 硅烷前体 B (0.1mol%); 以及 0.549g 的 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 其中硅烷前体 A 是具有结构式的化合物:

[0069]



[0070] 以及硅烷前体 B 是具有结构式的化合物:

[0071]



[0072] 该小瓶内容物在室温下搅拌 5 分钟,在其之后,1g 的 1N HCl 在强烈搅拌下加入分散。所得到的透明溶液在室温下搅拌 1 小时然后经 0.2 微米膜过滤器过滤。滤出液直接涂布至硅片以及以每分钟 3,000rpm 旋转 60 秒继之以对 215°C 温度暴露 2 分钟。

[0073] 由此对制备的抗反射硬掩模层进行分析以确定它的厚度,以及它的指数光学常数:折光度 (n) 以及提取系数 (k),于 193nm 测量,使用 n&k **Analyzer®**,由 n&k Technology, Inc. 制造。此外,进行该硬掩模层的 Rutherford Back Scattering (RBS) 分

析。这些分析结果汇总于表 1。

[0074] 实施例 2:

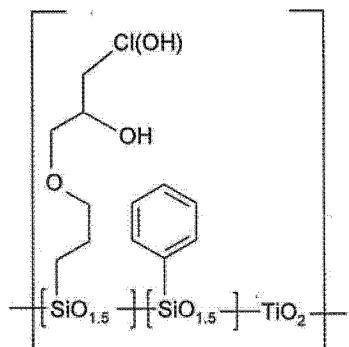
[0075] 抗反射硬掩模层的制备以及分析

[0076] 依照实施例 1 中阐明的方法制备以及分析第二种抗反射硬掩模层,除了 1g 的硅烷前体组合加入样品小瓶。

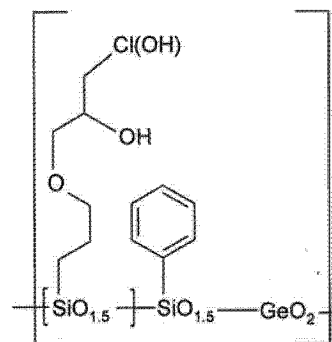
[0077] 在此实施例中硅烷前体 A 的使用重量为 0.444g,硅烷前体 B 的使用重量为 0.081g 以及第三组分是 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 含量 0.475g。

[0078] 实施例 1 以及 2 的抗反射硬掩模组合物层的重复结构单元如下:

[0079]



[0080] 实施例 1



实施例 2

[0081] 实施例 1 以及 2 的抗反射硬掩模组合物层的摘要信息提供在表 1 中。

[0082]

表 1						
抗反射硬掩模层						
实施例号	硅烷前体 A, g	硅烷前体 B, g	第三组分, g	层厚, 埃	n (193nm)	k (193nm)
1	0.381	0.069	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.549	2332	1.735	0.301
2	0.444	0.081	$\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.475	3073	1.725	0.294

[0083]

原子浓度, %							
实施例号	[S]	[O]	[C]	[H]	[Cl]	[Ti]	[Ge]
1	6.1 ± 2	19.3 ± 2	30.1 ± 2	37.3 ± 2	2.9 ± 0	4.3 ± 0.2	无
2	6.1 ± 2	18.9 ± 2	27.0 ± 2	40.9 ± 2	2.9 ± 0	无	4.2 ± 0.2

[0084] 实施例 3:

[0085] 在抗反射硬掩模层上的 193nm 光刻层

[0086] 大约 250nm 厚度丙烯酸类物-基光致抗蚀剂层旋转-涂布在固化的实施例 1 抗反

射硬掩模层之上。此辐射 - 敏感的光致抗蚀剂成像层在 130℃ 加热 60 秒。然后该加热成像层使用 0.75NA 193nm ASML Stepper, 用常规以及环形的光照, 使用 AFSM 光栅成像。

[0087] 在图案形成曝光以后, 该辐射 - 敏感的光致抗蚀剂成像层在 130℃ 加热 60 秒。该图像使用常规显影剂 (0.26M TMAH) 显影。所得到图案具有 120 纳米接触孔、113.75 纳米线以及 104 纳米间隔图案。

[0088] 实施例 4:

[0089] 通过反应性离子蚀刻的图案转移

[0090] 形成在实施例 3 的抗反射硬掩模层上的接触孔、线以及间隔图形使用 LAM RIE 工具通过 20 秒氟碳基蚀刻转移到氧化硅之上。

[0091] 所观察的该抗反射硬掩模层相对光致抗蚀剂蚀刻选择性是大约 2:1。实施例 1 覆盖层蚀刻速率在三氟甲烷 / 甲烷等离子体中是 613 埃 / 分钟; 在氯等离子体中是 813 埃 / 分钟; 以及在氮 / 氢等离子体中是 62 埃 / 分钟。该氧化硅蚀刻速率是 2000 埃 / 分钟。

[0092] 实施例 5:

[0093] 洗提该抗反射硬掩模组合物层

[0094] 实施例 1 以及 2 的抗反射硬掩模组合物层从该硅片除去接着它们通过将该晶片浸在氟化氢 / 乙二醇液体混合物中而涂布, 通过在 250 毫升乙二醇中在 60℃ 混合 2 毫升的 49%HF 制备, 继之以在由 Clariant 制备的 AZ 400 T® (可商购的洗提剂配方) 在 80℃ 下浸渍该由此处理的晶片, 各浸渍实施 5 分钟。

[0095] 提供上述公开实施方案以及实施例以举例说明本发明的范围以及精神。这些实施方案以及实施例会向本领域技术人员暗示其它的实施方案以及实施例。这些其它的实施方案以及实施例在本发明范围之内因此, 本发明应该仅由所附加权利要求限制。