

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：P6130672

※申請日期：P6.8.20

※IPC 分類：H01L21/027,

G03F7/11

一、發明名稱：(中文/英文)

用於多次圖形曝光方法的抗反射成像層

ANTI-REFLECTIVE IMAGING LAYER FOR MULTIPLE  
PATTERNING PROCESS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

布魯爾科技公司

BREWER SCIENCE, INC.

代表人：(中文/英文)

泰瑞 布魯爾 / BREWER, TERRY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密蘇里州 65401 洛拉布魯爾路 2401 號

2401 Brewer Drive, Rolla, Missouri 65401, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 道格拉斯 J 奎瑞若 / GUERRERO, DOUGLAS J.

2. 拉米爾-馬塞羅 L 梅爾卡多 / MERCADO, RAMIL-MARCELO L.

國 籍：(中文/英文)

1. 尼加拉瓜 / NICARAGUA

2. 菲律賓 / PHILIPPINES

#### 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、2006.08.18、60/822,823
2. 美國、2007.08.15、11/839,317

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：

提供一種二次圖形曝光光敏性樹脂組成物之新穎方法。該方法是關於將光敏性組成物塗覆到基板上並熱交聯該組成物。經交聯層可用來提供反射控制。在曝光後，在組成物中的經交聯聚合物（或低聚物或單體）將解交聯，導致經曝光區域溶於典型光阻劑顯影溶液（例如鹼性顯影劑）中。有利地，組成物之經交聯部分是保持著不溶解於用於形成光敏性組成物的溶劑中。結果，可依特定程序而定，而在不破壞較早形成的圖形之下，以改變次序方式來多次重複塗覆、微影及/或顯影步驟。

## 六、英文發明摘要：

Novel methods of double patterning a photosensitive resin composition are provided. The methods involve applying the photosensitive composition to a substrate and thermally crosslinking the composition. The crosslinked layer can be used to provide reflection control. Upon exposure to light, the crosslinked polymer ( or oligomer or monomer ) in the compositions will decrosslink, rendering the light-exposed portions soluble in typical photoresist developing solutions ( e.g., alkaline developers ) . Advantageously, the crosslinked portions of the composition remain insoluble in the solvent used to form the photosensitive composition. As a result, the coating, lithographic and or developing steps can be repeated multiple times in varying order, depending upon the particular process, without destroying earlier-formed patterns.

## 七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	基板
12	上表面
14	成像層
16	上表面
18	罩幕
20	光
22	開放區域
24	堅硬部分
26	成像層 14 之經曝光部分
28	開口
30	堆疊
32	第二成像層
34	上表面
36	罩幕
38	第二成像層 32 之經曝光部分
40	堆疊
42	開口
44	上升部分
45	光阻劑
46	圖案
47	上表面
48	堆疊

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】

相關申請案

本申請案主張序號 60/822,823、2006 年 8 月 18 日提申之標題為“用於多次圖形曝光方法的抗反射成像層”的臨時申請案之優先權利益。

技術領域

本發明大體上係關於新穎的利用可熱交聯之光敏性組成物的二次圖形曝光方法。

### 【先前技術】

對於改良微影程序之趨勢包括使用高數值孔徑 (NA) 的工具及/或浸漬流體。使用具有高 NA 能力 ( $>1.0$ ) 之成像工具本身與或浸漬的組合提供了一種方法來達成具有較小臨界尺寸和較高密度之較高解析度之圖案。因為較大量的光可傳送到成像層，使得這些發展是有可能的。然而，這些選擇卻是相當昂貴且需要新穎的工具組合。

多次圖形曝光技術已經被用來嘗試要達成高密度微影術。然而，因為重複的光阻劑塗覆破壞了光阻圖案，故仍有不足之處。

需要一種容許利用現今可利用之儀器的高密度圖形曝光的改良方法。

### 【發明內容】

本發明藉由大體上提供一種形成微電子結構之方法來克服這些問題。該方法包括塗覆光敏性組成物到基板表面

上，從而在相鄰於基板表面上形成成像層。在成像層中的成分等（例如聚合物、低聚物、化合物）然後被交聯，且該層被曝光以在已經因為曝光而化學改性的該層中產生經曝光的區域。成像層係與顯影劑（較佳為含水鹼性顯影劑）接觸，以便從基板上移除經曝光區域並形成具圖形的成像層。

然後添加第二光敏性組成物，以便在具圖形的成像層上形成第二成像層。上述程序可以在沒有先加熱具圖形的成像層（此於先前技術的程序中認為是重要的）之下完成。該第二成像層可然後被圖形化並顯影，且若需要時，可多次重複該塗覆/圖形化/顯影程序。在已經充分地重複程序以便在成像層中形成所欲圖形後，該圖形可被轉移到基板上。

在另一具體態樣中，經交聯成像層被曝光以在該層中產生經曝光區域。然後，該層被施以一或多個額外的曝光步驟，其每個步驟則在成像層中產生較多的經曝光區域。在已經發生了所欲的曝光之後，可進行單一顯影步驟以移除所有經曝光區域，並產生可最後轉移到基板上的具圖形的成像層。另外，顯影步驟可在每個曝光步驟後進行，以便在下一個曝光步驟之前移除經曝光區域。

#### 【實施方式】

圖 1 說明本發明方法之一具體態樣。提供一具有上表面 12 的基板 10。可利用任何傳統的微電子基板，包括含有一或多個下列之基板：矽、鋁、鎢、矽化鎢、砷化鎢、

鍍、鈹、氮化鈹、SiGe 及上述之混合物。

如步驟 (a) 所示，可熱交聯及可光化學解交聯之組成物被塗覆到基板 12 上，以便形成具有上表面 16 之成像層 14。該組成物可藉由任何習知塗覆方法來塗覆，其中一較佳方法為以從約 750rpm 到約 3500rpm (較佳為從約 1000rpm 到約 2500rpm) 的速度旋塗組成物歷時約 10 秒到約 120 秒 (較佳為從約 20 秒到約 60 秒) 的時間。

然後烘烤層 14，以便誘發層 14 的熱交聯。較佳的烘烤條件係關於溫度為至少約 100°C，較佳從約 100°C 到約 250°C，且最佳為從約 120°C 到約 200°C，及時間為從約 10 秒到 90 秒。經交聯成像層 14 的厚度將典型為從約 10nm 到約 150nm，且較佳為從約 30nm 到約 80nm。

經交聯層 14 將充分地交聯，使得其實質上不溶於典型光阻劑溶劑 (包括存在於形成層 14 之光敏性組成物中的溶劑) 中。因此，當施以剝除測試時，經交聯層 14 將具有小於約 5%，較佳小於約 1% 且甚至較佳約 0% 的剝除百分比。剝除測試關於先決定經硬化層之厚度 (經由取樣在五個不同位置處測量的平均值)。其是初始平均膜厚度。接著，使溶劑 (例如，乳酸乙酯、PGME、PGMEA) 攪入 (puddled) 經硬化膜中歷時約 10 秒，接著以約 2000-3500rpm 旋轉乾燥歷時約 20-30 秒，以移除溶劑。再次使用橢偏儀測量晶圓上五個不同位置處的厚度，再決定這些測量的平均值。其將是最後膜厚度的平均值。

剝除量為初始和最後平均膜厚度之間的差異。剝除百

分比為：

$$\text{剝除}\% = \left( \frac{\text{剝除量}}{\text{初始平均膜厚度}} \right) \times 100$$

在圖 1 的具體態樣中，最有效的使用層 14 典型會是如成像層般的簡單。在這些情形中，k 值（複數折射率的虛部）較佳為從約 0 到約 0.5。

在步驟（b）時，罩幕 18 是位在成像層 14 的表面 16 上方，而光 20 則指向罩幕 18。罩幕 18 具有開放區域 22，用以設計來容許光藉由罩幕 18 通過並與成像層 14 的表面 16 接觸。罩幕 18 的其餘堅硬（solid）部分則被設計來避免光接觸到特定區域中之成像層 14 的表面 16。熟習該項技術者將立即瞭解開放區域 22 和堅硬部分 24 的配置是基於欲在成像層 14 和最終的基板表面 12 上形成的所欲圖案來設計的。本發明之方法可使用大部分波長的 UV 光，但最佳為 157nm、193nm、248nm 和 365nm 的波長。

在曝光後，曝於光下的成像層 14 的部分 26 係經歷光化學反應，使得層 14 被光化學解交聯。具體言之，在曝於光後，從 PAG 中產生酸，且該酸使層中的聚合物、低聚物或化合物“解交聯”。亦即，由於熱交聯，酸催化了形成在聚合物、低聚物或化合物與交聯劑之間的鍵結之斷裂。在曝光後，成像層 14 較佳被施以曝光後烘烤（如本文所使用的，曝光後烘烤是在小於約 150°C，較佳小於約 140°C，且最佳為從約 90°C 到約 140°C 的溫度下進行歷時約 30 秒到 90 秒的時間）。

有利地，使用上述步驟而成為可溶於顯影劑中的經曝

光部分 26 係與顯影劑接觸，如步驟 (c) 所示。顯影劑移除成像層 14 的部分 26 從而保留開口 28。開口 28 可為孔洞、溝渠、空間等，且最後將轉移到基板 10 上。如在本文中使用的“可溶於顯影劑”是指已經曝光的部分 26 可使用傳統水性顯影劑（例如氫氧化四甲銨及 KOH 顯影劑）來實質地移除。至少約 95%，較佳為至少約 99% 且甚至更佳為 100% 的部分將以鹼性顯影劑（例如氫氧化四甲銨及 KOH 顯影劑）移除。

本發明之方法是特別的有利，因為它是二次圖形曝光方法。亦即，已經塗覆、施以微影和顯影的堆疊 30 現今可再次被塗覆、施以微影和顯影以便產生另外的圖案。關於步驟 (d)，塗覆可熱交聯及可光化學解交聯之組成物以便形成具有上表面 34 之成像層 32。因為成像層 14 是交聯的，可能進行第二塗覆步驟，同時仍維持先前形成的圖案完整性。此外，在不需要於成像層 14 上進行額外的加熱（硬化）步驟下，仍可維持該層的完整性。如此，在本具體態樣及本應用之所有具體態樣中，僅在熱交聯期間和任何曝光後烘烤期間發生加熱步驟。

組成物的塗覆將會與先前描述之步驟 (a) 相似。此外，典型使用在先前步驟 (a)（但非必要的）使用的可熱交連及光化學解交聯之組成物，而若需要時，可使用不同的組成物（例如，用於第二光敏性組成物的傳統光阻劑）。相同的烘烤條件將如步驟 (a) 所描述般的實行，而位在成像層 14 之最高剩餘部分頂部上的第二成像層 32 之厚度將與

步驟 (a) 所述的相同。

在步驟 (e) 中，具有已形成所欲圖案之罩幕 36 是位在第二成像層 32 之表面 34 上，如前步驟 (b) 所述，重複曝光。於第二成像層 32 上形成經曝光部分 38，且堆疊 40 較佳施以後曝光烘烤，接者為與顯影劑接觸(步驟(f))。如此將導致移除經曝光的部分 38，並留下開口 42。再次，這些開口 42 可為孔洞、溝渠、空間等。留在基板表面上的上升部分 44 典型被稱為線或上升特徵。孔洞、溝渠、空間、線和上升特徵之圖案將最後轉移到基板 10 上。

對於在基板表面 12 上形成特定圖案而言，合適且可行地為多次重複上述塗覆、烘烤、曝光、選擇性曝光後烘烤及顯影步驟。在基板表面 12 上包括有基板 10 和圖案 46 的堆疊 48 然後被施以蝕刻程序(例如電漿蝕刻)，藉此圖案 46 被轉移到基板 10 上，以致於現今基板 10 包括形成於其上的開口 42 和部分 44。將理解在程序中的此刻前，進行任何蝕刻步驟是不必要的。亦即，可在沒有任何蝕刻發生之下進行步驟 (a) - (f)。使用這種方法可達成小於約 50nm 的半間距尺寸。然後，經圖案化基板可被施以進一步的製造步驟(例如金屬化)。

圖 2 說明本發明方法之第二具體態樣。同樣的編號被用於所有具體態樣中以指出相似的材質。相同的程序條件(例如旋塗速度、溫度、時間、波長)以及組成、基板、顯影劑及罩幕，如圖 1 所使用者將使用於本具體態樣中。

在圖 2 之具體態樣中，具有上表面 47 之光阻劑 45 於

熱交聯成像層 12 之後被塗覆到成像層 12 的上表面上 16(例如經由旋塗)。在曝光步驟 (b) 期間，光亦可化學改變光阻劑 45 的部分 27，而使部分 27 變得在典型顯影劑中更為可溶。在曝光步驟 (b) (及選擇性曝光後烘烤) 之後，堆疊不顯影，但反而是立即施以第二曝光步驟 (c)，其中另一罩幕 36 被用來於產生第二圖案於成像層 26 中和光阻劑 45。若需要的話，此可接續使用多個使用其它罩幕的曝光步驟。一旦已經進行了所欲的曝光步驟數目後，成像層 14 和光阻劑 45 被顯影 (步驟 (d)) 以產生圖案層 46。可然後進行傳統蝕刻、金屬化等以完成裝置的製造。

在圖 3 的具體態樣中，亦可如圖 2 的例子般使用光阻劑 45。在曝光步驟 (b) 後，相似於圖 1 的具體態樣，顯影堆疊 (步驟 (c))。然而，不是如圖 1 之具體態樣般施以第二塗覆步驟，成像層 14 和光阻劑 45 則使用第二罩幕 36 施以第二曝光步驟 (d)，來使層 14 和光阻劑 45 的其它部分被曝光。在曝光後，成像層 14 和光阻劑 45 被施以第二顯影步驟 (e) 以進一步使層圖案化。可合適地重複該曝光-顯影順序許多次，在此之後，堆疊被蝕刻以轉移圖案到基板上，接著為隨後例如金屬化的程序。

在圖 2 和 3 之具體態樣中，將再次瞭解的是在程序中的此刻前，進行任何蝕刻步驟是不必要的。亦即，可在沒有任何蝕刻發生之下進行圖 2 的步驟 (a) - (d) 和圖 3 的步驟 (a) - (e)。此外，可對特定程序合適地使用多個光阻層 (具有相同或不同的化學組成) 重複本方法。

在圖 2 和 3 之具體態樣中，層 14 典型會作為底部抗反射塗層。在這些例子中，經交聯層將被調整以提供較優光吸收性。經交聯層 14 於使用的波長（例如 157nm，193nm，248nm，365nm）下，n 值是至少約 1.3 且較佳為約 1.4 到約 2.0，同時 k 值將為至少約 0.1 且較佳為從約 0.2 到 0.5。經硬化層的 OD 於使用的波長（例如 157nm，193nm，248nm，365nm）下，將為至少約  $5/\mu\text{m}$ ，較佳為約  $5-15/\mu\text{m}$ ，且甚至更佳為約  $10-15/\mu\text{m}$ 。

當使用作為底部抗反射層時，較佳為組成物塗覆的數量係使硬化或交聯後，層 14 的厚度將為組成物之第一最大厚度的約 20% 內。組成物之第一最大厚度定義為：

$$\text{第一最大厚度} = \frac{\lambda}{2n}$$

其中  $\lambda$  為使用的波長，而  $n$  為組成物之折數率的實部。甚至還更佳地，經交聯層 14 的厚度為組成物之第一最大厚度的約 15% 內，甚至還較佳為約 10% 內，且甚至還要較佳為 5% 內。在這些厚度下使用光敏性組成物產生改良的性質，包括以臨界尺寸控制印刷結構並於地形上提供適當覆蓋作為反射控制的能力。

#### 使用於本發明方法中的組成物

如前所提，使用於本發明方法中的組成物應為可熱交聯及光敏性（亦即，可光化學解交聯）。較佳組成物將包括溶於或分散於溶劑系統中之可交聯聚合物、低聚物及/或單體以及光酸產生劑（PAG），交聯劑（與交聯試劑可替

換相稱)。

合適聚合物包括選自由以下所組成之族群中：脂肪族聚合物，丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，聚酯，聚碳酸酯，酚醛樹脂，聚醯胺酸，聚磺醯酯，聚碳酸酯-砒（亦即包括同時具有 $-\text{SO}_2$ 基和 $-\text{CO}_3$ 基之重複單元的聚合物），及其混合物。合適溶劑系統，交聯劑，PAGs 和成分數量包括前面討論者。

一合適組成物係揭示於 US 專利申請第 11/683309 號，在此併入本文中為參考用。此類型之組成物包括選自由溶於或分散於溶劑系統中之聚合物、低聚物及其混合物所組成之族群中的化合物。該化合物較佳是以組成物中所有成分之總重量當作 100 重量%為基準下，以約 0.5-10 重量%，較佳為約 0.5-5 重量%，且更佳為約 1-4 重量%的含量存在於組成物中。

若化合物為聚合物時，較佳為平均分子量是約 1000-100,000Daltons，且更佳是從約 1000-25000Daltons。較佳聚合物包括選自由以下所組成之族群中：脂肪族聚合物，丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，聚酯，聚碳酸酯，酚醛樹脂，聚醯胺酸及其混合物。

若化合物為低聚物時，較佳為分子量是約 500-3000Daltons，且更佳是從約 500-1500Daltons。較佳低聚物包括經取代及未經取代之丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，酚醛樹脂，異氰脲酸酯，縮水甘油醚及其混合物。

不管化合物是否為低聚物或聚合物，也不管聚合物主

鏈或低聚合核心之結構，較佳為化合物包括酸官能基。酸基較佳是以化合物之總重量當作 100 重量%為基準下，以至少約 5 重量%，較佳為約 5-90 重量%，且甚至還更佳為約 5-50 重量%的含量存在於化合物中。較佳的酸基為酚系以外的基，例如羧酸基（-COOH）。

不似先前技藝組成物，酸基較佳不被保護性基團所保護。亦即，至少約 95%，較佳至少約 98%且較佳約 100%的酸基是不含保護性基團。保護性基團為可避免酸具有反應性的基團。

因為使用本發明使保護性基團成為不必要的，較佳為化合物不是酸敏感性的。酸敏感性聚合物或低聚物是一種包含於酸存在下會被移除，分解或另外轉化之保護性基團之物。

在另一具體態樣中，可利用經保護酸基和未經保護酸基之組合。在這些具體態樣中，經保護酸基比未經保護酸基之莫耳比是從約 1:3 至約 3:1，且更佳為從約 1:2 到約 1:1。

在組成物被用來作為底部抗反射塗料之具體態樣中，組成物包括發色團（光衰減化合物或部分）。發色團可與化合物鍵結（或化合物上之官能基鍵結或直接鍵結到聚合物主鏈或低聚物核心上），或發色團可為簡單地物理性混合於組成物中。發色團在以化合物之總重量當作 100 重量%為基準下，是以約 5-50 重量%，且較佳為約 20-40 重量%的含量存在於組成物中。發色團的選擇是基於所要處理

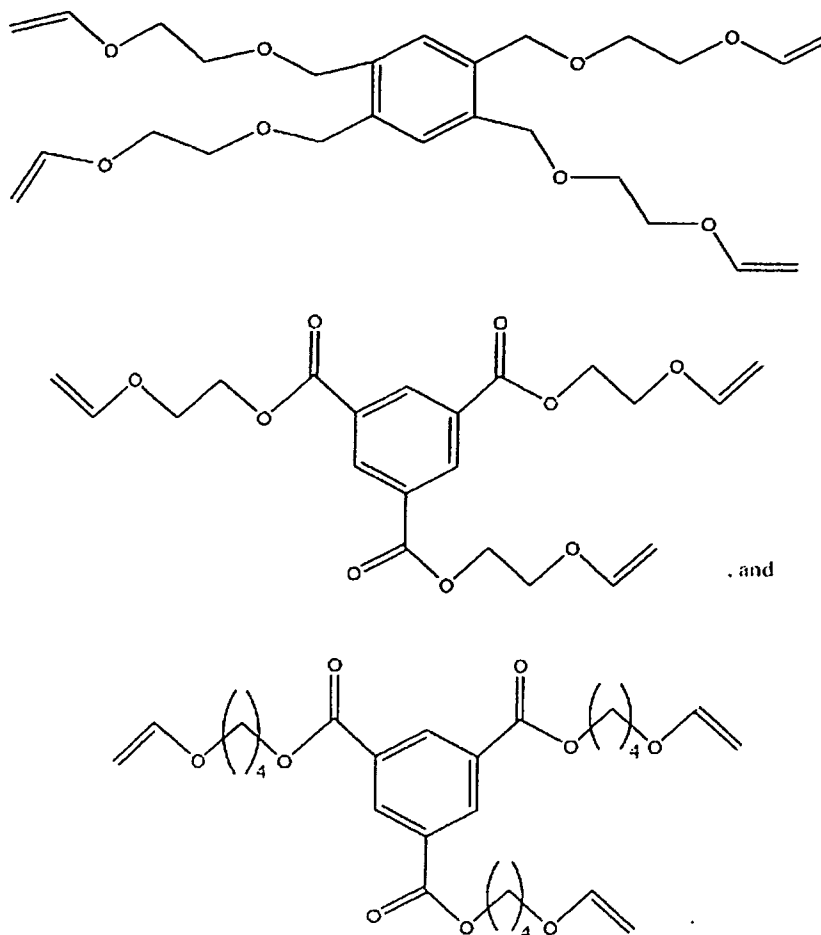
之組成物的波長而定。例如，在 248nm 的波長下，較佳發色團包括萘類（例如萘甲酸甲基丙烯酸酯，3,7-二羥基萘甲酸），雜環發色團，吡啶，蔥類（例如 9-蔥甲基丙烯酸酯，9-蔥羧酸），及前述之官能部分。在 193nm 的波長下，較佳發色團包括經取代及未經取代苯基，雜環發色團（例如呋喃環，噻吩環）及前述之官能部分。較佳之本發明組成物亦包括交聯劑。

較佳交聯劑為乙烯基醚交聯劑。較佳為乙烯基醚交聯劑是多官能且較佳為三-和四-官能。

較佳乙烯基醚交聯劑具有下式



其中 R 為選自由芳基（較佳為 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>）和烷基（較佳為 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>，且更佳為 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>）所組成之族群中，每個 X 各自獨立選自由以下所組成之族群：烷基（較佳為 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>，且更佳為 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>）；烷氧基（較佳為 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>，且更佳為 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>）；羧基；以及上述之中兩個或多個的組合，且 n 為 2-6。最佳乙烯基醚交聯劑包括選自以下所組成之族群中：乙二醇乙烯基醚，三羥甲基丙烷三乙烯基醚，1,4-環己烷二甲醇二乙烯基醚，及其混合物。另一較佳乙烯基醚交聯劑具有選自由以下所組成之族群中的通式：



較佳組成物亦含有觸媒。較佳觸媒為酸產生劑且特別是 PAG (離子性及/或非離子性兩者)。任何能在光存在下產生酸之 PAG 是合適的。較佳 PAG 包括鎊鹽 (例如三苯基全氟磺酸鎊鹽, 如全氟丁基磺酸三苯基鎊鹽及三苯基三氟甲烷磺酸鎊鹽), 脞-磺酸鹽 (例如為 CIBA 以商品名 CGI® 販售者), 及三吡 (例如由 Midori Kagaku 公司市售可得之 TAZ108®)。

組成物較佳在以組成物中之聚合物或低聚物固體粒子之總重量當作 100 重量%為基準下包括約 0.1-10 重量%的觸媒且較佳為包括約 1-5 重量%的觸媒。

僅管熱酸產生劑 (“TAG”) 可包括在本發明組成物中,

在一較佳具體態樣中，組成物是實質上不含 TAG。亦即，任何 TAG 在以組成物之總重量當作 100 重量%為基準下，是以小於約 0.05 重量%且較佳為約 0 重量%的非常低含量存在。

應瞭解數種其它視情況需要之成分也可包括在組成物中。典型視情況需要之成分包括界面活性劑，胺鹼及增黏劑。

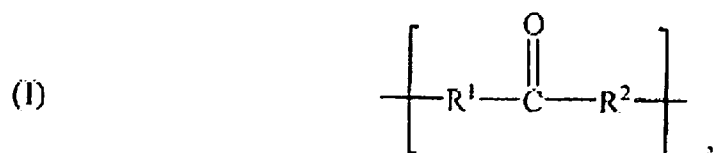
本具體態樣之組成物之生成是經由較佳在周圍條件下簡單分散或溶解聚合物，低聚物或其混合物到合適溶劑系統歷時一段充足的時間來形成實質上均勻分散液。其它成分（例如交聯劑，PAG）較佳連同化合物分散或溶解在溶劑系統中。

本具體態樣之組成物包括選自由以下所組成之族群中的溶劑：丙二醇甲基醚乙酸酯（PGMEA），丙二醇甲基醚（PGME），丙二醇正-丙醚（PnP），乳酸乙酯（EL）及其混合物。較佳地，溶劑系統具有約 50-250°C 且更佳為約 100-175°C 的沸點。溶劑系統應以組成物之總重量當作 100 重量%為基準，以約 80-99 重量%且較佳為約 95-99 重量%的含量來利用的。

另一種適合用於本發明方法中的組成物係說明在 USP 7,108,958 中，其併入本文中為參考用。在本具體態樣中之組成物包括了選自由聚碳酸酯、聚磺醯基酯和聚碳酸酯-砒所組成之族群中的聚合物。

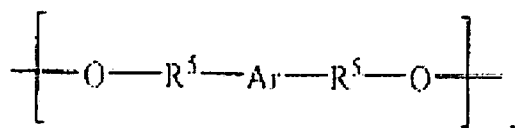
在聚合物是聚碳酸酯之具體態樣中，較佳聚碳酸酯包

括具有下式之重複單體：



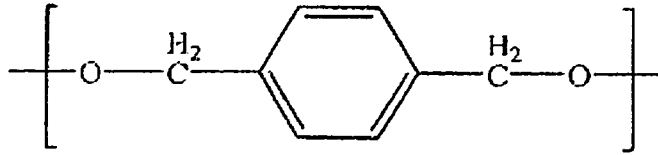
其中每個  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  分別為選自由二醇（包括脂肪族（較佳為  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ ）二醇，芳香族（較佳為  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{12}$ ）二醇及雜環二醇）之官能部分所組成之族群中。較佳的二醇包括選自由雙酚類所組成之族群中。

在一具體態樣中，至少  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  其中之一為選自由雙酚類（且較佳為雙酚 P 及/或雙酚 Z）之官能部分。在本具體態樣中，較佳為另一個  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  具有下式

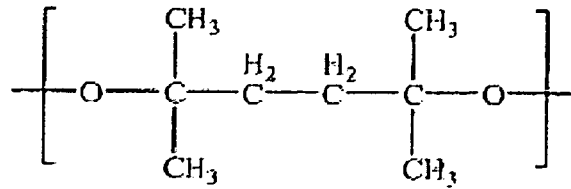


其中  $\text{R}^5$  為烷基（經取代或未經取代，較佳為  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  且更佳為  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ ），及  $\text{Ar}$  為芳基（經取代或未經取代，較佳為至少  $\text{C}_4$ ，更佳為  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{12}$ ，且甚至還更佳為  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ ）。

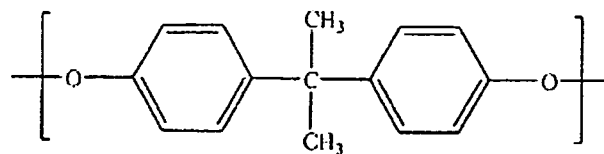
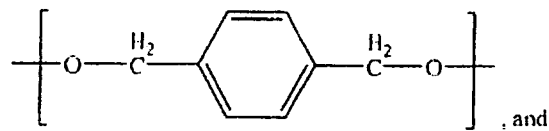
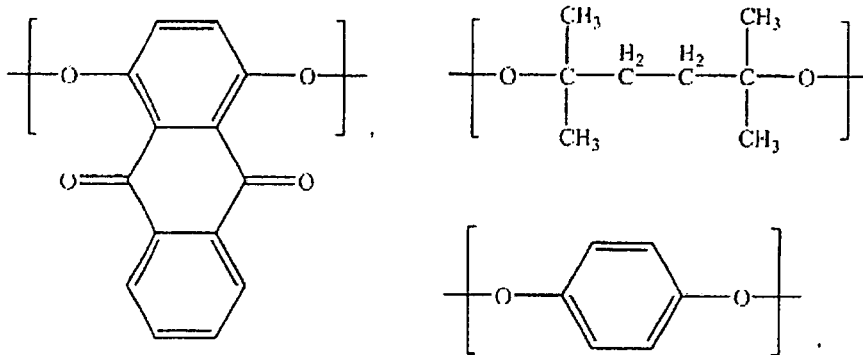
在另一具體態樣中，當  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  其中之一為雙酚 A 的部分時， $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  的另一個為除了以下之基團



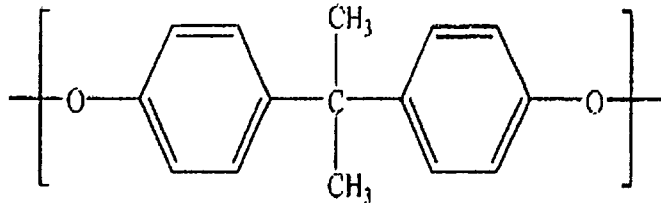
or



特別較佳的  $R^1$  和  $R^2$  基團包括具有選自由以下所組成之族群中的結構：

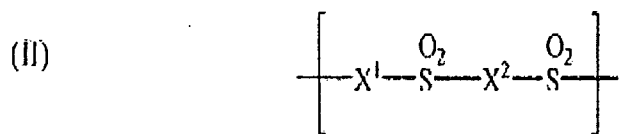


如本文中所使用，術語“官能部分”是意指個別結構已經被改變以致於彼等可與其它化合物鍵結的化合物部分。例如，結構



應為雙酚 A 之官能部分，其中來自原始存在於化合物中之每個 -OH 基的氫原子是已經被移除，以致於氧原子可與另一個化合物或部分鍵結。

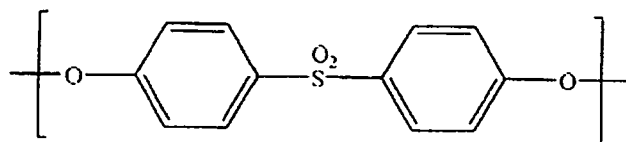
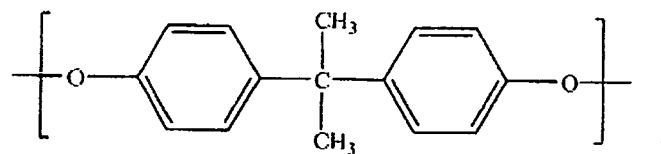
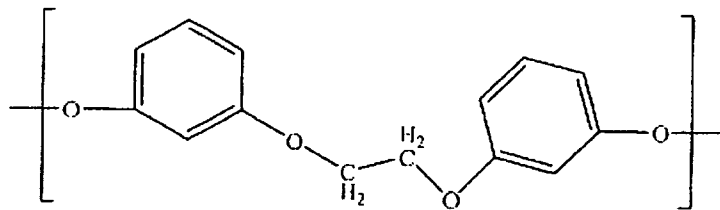
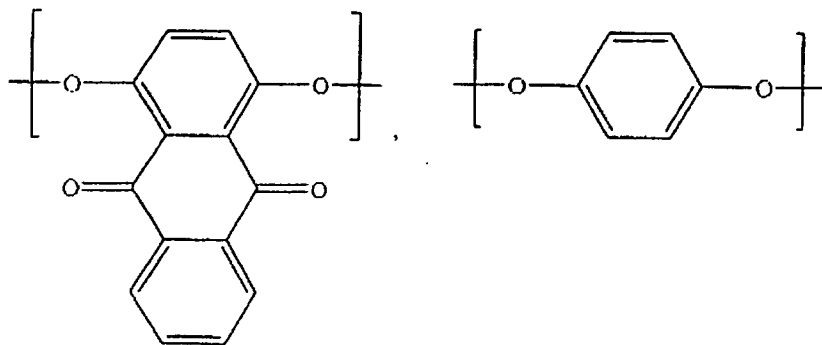
在聚合物是聚磺醯酯之具體態樣中，聚合物較佳具有下式

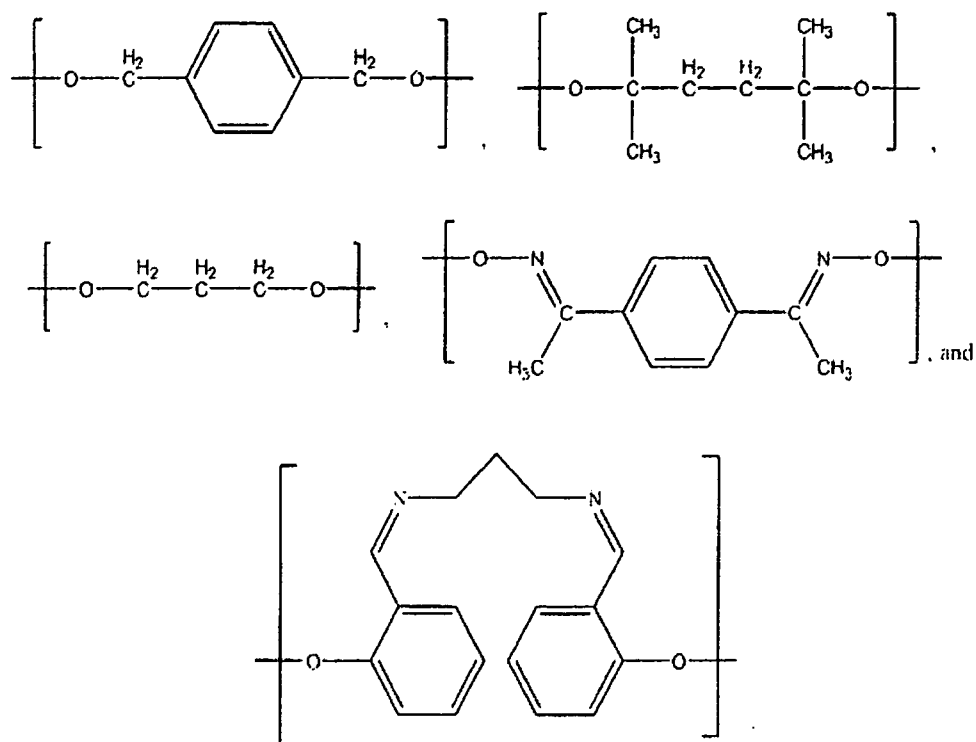


其中  $\text{X}^1$  為選自由二醇和二肼所組成之族群中。較佳二醇包括脂肪族（較佳為  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ ）二醇，芳香族二醇（較佳為  $\text{C}_4-\text{C}_{12}$ ）及雜環二醇。特佳二醇包括選自由雙酚類所組成之族群中者。較佳二肼包括脂肪族（較佳  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ ）二肼，芳香族（較佳  $\text{C}_4-\text{C}_{12}$ ）二肼及雜環二肼。特佳二肼包括衍生自脂肪族二胺（ $\text{NH}_2$ -碳鏈- $\text{NH}_2$ ）及經取代或未經取代羥基苯甲醛及羥乙醯基苯之縮合作用。一特佳實例為 1,4-二

乙醯基苯二脞。

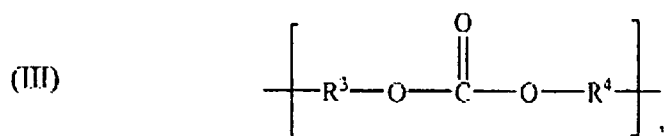
在一較佳具體態樣中， $X^1$  具有通式  $-O-Z-O-$ ，其中  $Z$  為選自由經取代或未經取代之芳基（較佳為至少  $C_4$ ，更佳為  $C_4-C_{12}$ ，且甚至還更佳為  $C_6-C_{10}$ ），經取代及未經取代之烷基（較佳為  $C_1-C_{12}$ ，且更佳為為  $C_1-C_6$ ）及其組合所組成之族群中。特佳  $X^1$  基具有選自由以下所組成之族群中的結構：





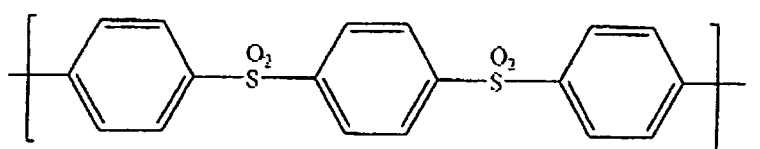
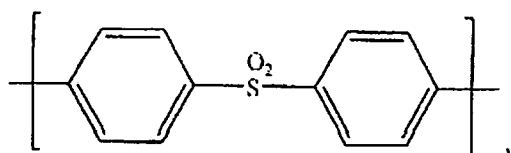
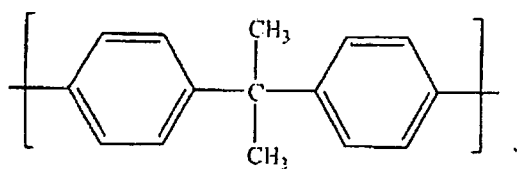
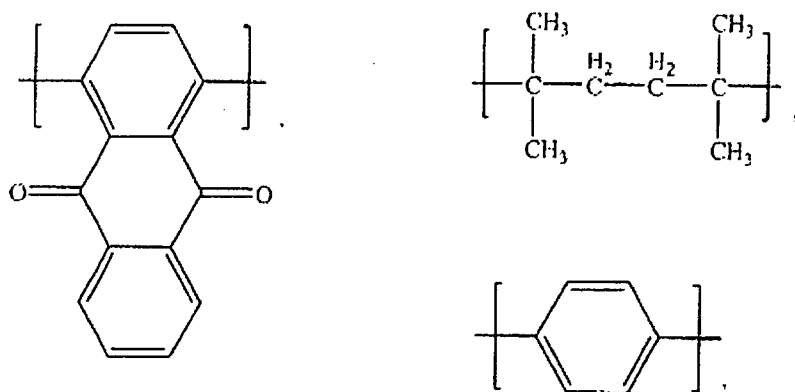
在通式 (II) 中， $X^2$  為選自由經取代或未經取代之芳基（較佳為至少  $C_4$ ，更佳為  $C_4-C_{12}$ ，且甚至還更佳為  $C_6-C_{10}$ ），經取代及未經取代之烷基（較佳為  $C_1-C_{12}$ ，且更佳為  $C_1-C_6$ ）所組成之族群中。特佳  $X^2$  基包括選自由苯基、萘基，呋喃基，亞硫醯基及蔥基所組成之族群中。較佳為至少一個  $X^1$  及  $X^2$  包括芳香族部分或其它吸光基團。

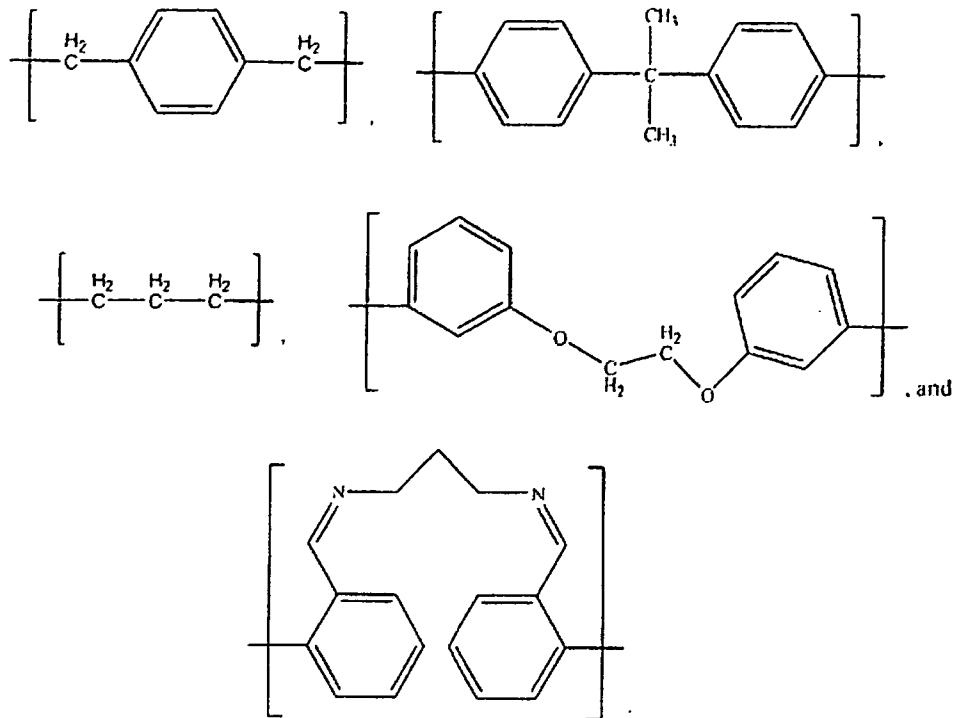
在聚合物為聚碳酸酯類之具體態樣中，對於該聚合物而言較佳的結構為：



其中每個  $R^3$  和  $R^4$  個別為選自由經取代或未經取代之芳基（較佳為至少  $C_4$ ，更佳為  $C_4-C_{12}$ ，且甚至還更佳為  $C_6-C_{10}$ ）及烷基（較佳為  $C_1-C_{12}$ ，且更佳為  $C_1-C_6$ ）所組成之族群中。

至少一個  $R^3$  和  $R^4$  將包括  $-SO_2$  基團，且較佳為至少一個  $R^3$  和  $R^4$  包括芳香族部分或其它吸光基團。特佳  $R^3$  和  $R^4$  基包括選自由以下所組成之族群中：





較佳地，聚合物具有平均分子量為約 1,000-100,000 Daltons，更佳為約 2,000-50,000 Daltons，且甚至更佳還為約 2,000-20,000 Daltons。

本具體態樣中之組成物的生成是藉由在周圍環境下簡單分散或溶解聚合物（等）在合適溶劑系統中歷時一段充足的時間以形成實質上均勻分散液。較佳組成物在以組成物之總重量當作 100 重量%之下是包括約 1-20 重量%聚合物，及較佳為約 2-10 重量%聚合物。

本具體態樣之溶劑系統可包括任何適合使用在微電子製造環境中的溶劑。較佳的溶劑系統包括選自由丙二醇單甲基醚（PGME）丙二醇單甲基醚乙酸酯（PGMEA），乳酸乙酯，丙二醇正-丙醚（PnP），環己酮， $\gamma$ -丁酸內酯及其混合物。溶劑應以組成物之總重量當作 100 重量%為基

準，以約 80-98 重量%的含量存在於組成物中。較佳地，溶劑系統具有約 100-160°C 的沸點。

任何額外的成分亦可隨著聚合物分散在溶劑系統中。合適額外成分之實例包括交聯劑，觸媒（例如 PAG）及界面活性劑。較佳交聯劑包括胺基塑料（如 POWDERLINK® 1174，Cymel® 產品），多官能環氧樹脂（如 MY720，CY179MA，DENACOL），酐及其混合物。當使用時，交聯劑是以組成物中之固體粒子之總重量當作 100 重量%為基準，以約 10-50 重量%且較佳為約 15-30 重量%的含量存在於組成物中。

合適 PAG 包括離子及非離子 PAG 兩者。特佳 PAG 之例子包括磺酸型 PAG，例如名稱 CGI 261，CGI 1397 及 CGI 1311（CIBA 特用化學品）所販售者。當使用時，PAG 是以組成物中之固體粒子之總重量當作 100 重量%為基準，以約 0.05-10 重量%且較佳為約 2-8 重量%的含量存在於組成物中。

#### 實施例

提出下列實施例為根據本發明之較佳方法。然而，應瞭解實施例是經由例示說明方式提供，且其中沒有一事項被認為是限制本發明之總體範疇。

#### 實施例 1

使用不吸收光聚合物製成的塗覆調配物

##### 1. 聚合物 A 之製備

在本程序中，在配備有攪拌棒，具有氮氣入口之添加

漏斗和具有氮氣出口之冷凝器的 250 毫升雙頸燒瓶中加入 9.00 克丙酸環己酯（得自 Polysciences Warrington, PA）及 5.01 克甲基丙烯酸（得自 Aldrich, Milwaukee, WI）。藉由添加 50.00 克 PGME（得自 Harcross, St. Louis, MO）及於氮氣氛圍下攪拌來使上述試劑溶解。在分開的容器中，將 3.00 克過氧化異丙基苯（得自 Acros, New Jersey）溶解於 36.15 克 PGME 中，再將溶液轉移到添加漏斗中。燒瓶係浸入油浴中，再加熱直到溶液開始回流。一旦回流後，過氧化異丙基苯溶液被加入單體溶液中。所得溶液係回流 24 小時。獲得非常淡的黃色溶液。溶液被冷卻到室溫並轉移到 Nalgene 瓶中作儲存用。使用四氫呋喃（得自 Fisher, Fairlawn, NJ）作為溶劑的凝膠滲透層析進行分子量分析，以產生重量平均分子量為 17,600Dalton。聚合物 A 之光學性質係給予在表 1 中。

表 1

n(於 193nm 時)	k(於 193nm 時)	n(於 633nm 時)	厚度 (Å)	厚度 (Å)	厚度 (Å)
1.6857	0.052	1.5	1410	1.4879	0.004977

## 2. 發色團 A 之製備

為了合成發色團 A，添加 10.77 克三（2,3-環氧丙基）異氰脲酸酯（得自 Aldrich, Milwaukee, WI），19.23 克 3,7-二羥基-2-萘甲酸（得自 Aldrich, Milwaukee, WI），0.32 克溴化四丁基鎘（得自 Aldrich, Milwaukee, WI）及 70.0

克 PGME 到配備有攪拌棒，氮氣入口和冷凝器的 250 毫升雙頸燒瓶中。燒瓶於油浴中以攪拌和氮氣流使其被加熱到 100°C 歷時 24 小時。在冷卻後，發色團係沉澱於約 500 毫升水中，以 100 毫升水清洗，再於 50°C 真空烘箱中乾燥過夜。

### 3. 乙烯醚交聯劑之製備

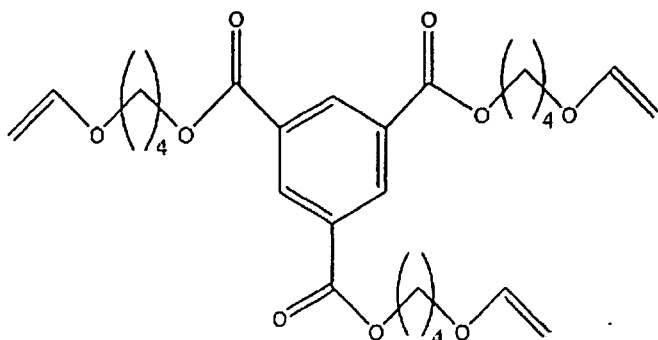
在本程序中，在配備有攪拌棒，添加漏斗，冷凝器，及氮氣入口和出口的 500 毫升雙頸燒瓶中加入 25.15 克四亞甲基二醇單乙烯醚，22.91 克三乙胺，及 250 毫升 THF。溶液於低氮氣流下攪拌並浸漬在冰水浴中。

接著，於一密閉的 Erlenmeyer 燒瓶中使 20.00 克 1,3,5-苯三酰三氯溶於 500 毫升 THF 中。溶液被轉移到添加漏斗中。添加漏斗中之內容物被逐滴添加（於大約 15 分鐘內）到四亞甲基二醇單乙烯醚，三乙胺及 THF 之攪拌溶液中。一旦接觸後，形成白色沉澱物。在添加完成後，燒瓶係從冰水浴中移除並於室溫（約 20°C）下攪拌歷時約 2 小時。燒瓶然後被浸漬在油浴中，且漿液被加熱，再於回流下維持 3 小時。燒瓶從加熱中移除並容許冷卻到室溫。

然後使漿液吸濾以產生黃色溶液。使用旋轉揮發儀濃縮黃色溶液來移除 THF。使用 100 毫升二乙醚溶解黃色油。清洗溶液並使用 25 毫升的部分含水之 12.5% 氫氧化四甲基銨萃取兩次。接著為兩次使用 50 毫升去離子水清洗和萃取步驟。容許醚層被沉澱及收集。藉由使用 5.0 克活性鹼性氯化鋁混合以乾燥醚層。攪拌混合物 1 小時，再重力過

濾。清澈黃色液體於旋轉儀中濃縮以產生黃色黏性油。

乙烯醚交聯劑，1,3,5-苯三羧酸三(4-乙烯基氧基)丁基]酯具有下列結構：



#### 4. 塗覆調配物 1 之製備

製備一種含有 1.4364 克聚合物 A (14% 固體粒子溶於 PGME)，0.6033 克發色團 A，39.5923 克 PGME，9.9058 克 PGMEA (得自 Harcross, St. Louis, MO)，0.4737 克如上製備之乙烯醚交聯劑，0.0232 克 TPS-OH (得自 Midori Kagaku, Japan)，及 0.0523 克 BBI-106 (得自 Midori Kagaku, Japan) 之底部抗反射塗覆調配物、調配物 1，並將其經由 0.1 微米終點過濾器過濾。上述調配物於 1500rpm 下旋轉塗覆於矽基板上，然後再於 165°C 下烘烤。使用可變角顯微橢圓計 (VASE) 測量於 193nm 下之光學常數，且測定了  $n=1.557$  而  $k=0.216$ 。薄膜係使用乳酸乙酯 (“EL”，得自 Harcross, St. Louis, MO) 清洗以測試薄膜對於阻劑溶劑之阻抗，再曝於來自汞氙燈的光線下，於 130°C 下曝光後烘烤歷時 90 秒，再浸漬於顯影劑 (MF-319，得自

Rohm&Haas, MA) 中歷時 60 秒。下表 II 顯示底部抗反射塗覆調配物 1 具有良好的溶劑阻抗，及其可在曝光後藉由鹼性顯影劑移除。

表 II. 底部抗反射塗覆調配物 1 之膜性質

初始厚度 (Å)	於 20 秒 EL 清洗後之厚度 (Å)	%EL 剝除率	在曝光、PEB 及顯影後之厚度 (Å)	%改變 (經曝光)	在顯影 (未曝光) 後之厚度 (Å)	%改變 (未經曝光)
758	773	1.6	0	100	770	0.39

## 實施例 2

使用吸收光聚合物製成之塗覆調配物

### 1. 聚合物 B 之製備

在本程序中，使 21.29 克苯乙烯 (得自 Aldrich, St. Louis, MO)，26.17 克甲基丙烯酸第三丁酯 (得自 Aldrich, Milwaukee, WI)，25.22 克甲基丙烯酸及 491.84 克 PGME 混合在配備有磁性攪拌棒，溫度計，具有氮氣入口之添加漏斗及冷凝器之 1000 毫升三頸燒瓶中。一種 1.81 克 2,2'-偶氮 (2-甲基丙腈) (“AIBN”，得自 Aldrich, Milwaukee, WI) 及 164.32 克 PGME 之溶液添加到添加漏斗中。以攪拌及氮氣流使燒瓶於油浴中被加熱到 100°C。在燒瓶之內容物達到 100°C 後，AIBN 溶液被加入到反應中。一旦完成添加後，反應維持在 100°C 下 24 小時。在冷卻後，聚合物沉澱於約 4 升己烷中，以 200 毫升己烷清洗兩次，再於 50°C 真空烘箱中乾燥過夜。

### 2. 塗覆調配物 2 之製備

為了要製造塗覆調配物 2，使 0.1006 克聚合物 B，0.302 克發色團 A，35.5438 克 PGME，8.8929 克 PGMEA，0.4737 克如上製備之乙烯醚交聯劑，0.0309 三乙醇胺抑制劑（得自 Aldrich，Milwaukee，WI）溶於 10%PGME 之溶液，及 0.0523 克 BBI-106 混合在一起，且經由 0.1 微米終點過濾器過濾。於 1500rpm 下旋轉塗覆調配物於矽基板上，然後再於 160°C 下烘烤。使用 VASE 測量於 193nm 下之光學常數，且測定了  $n=1.536$  而  $k=0.272$ 。薄膜係使用 EL 清洗以測試薄膜對於阻劑溶劑之阻抗，再曝於來自汞氬燈的光線下，於 130°C 下曝光後烘烤歷時 90 秒，再浸漬於顯影劑（MF-319）中歷時 60 秒。下表 III 顯示底部抗反射塗料具有良好的溶劑阻抗，及其可在曝光後藉由鹼性顯影劑移除。

表 III. 底部抗反射塗覆調配物 2 之膜性質

初始厚度 (Å)	於 20 秒 EL 清洗後之厚 度 (Å)	%EL 剝除率	在曝光、PEB 及顯影後之 厚度 (Å)	%改變 (經 曝光)	在顯影 (未 曝光) 後之 厚度 (Å)	%改變 (未 經曝光)
592	599	1.18	0	100	602	0.50

### 實施例 3

#### 使用底部抗反射塗料的多次圖形曝光方法

為了要製造抗反射塗覆調配物 3，使 11.226 克聚合物 B，739.3 克 PGME，185.0 克 PGMEA，3.306 克如上製備之乙烯醚交聯劑，0.859 克三乙醇胺抑制劑溶於 10%PGME 之溶液，及 0.330 克 50%三苯基過氧丁烷磺酸銻鹽及 50%

三-(4-第三丁基苯基)過氟丁烷磺酸銻鹽(得自 Aldrich, Milwaukee, WI)混合在一起,且經由 0.1 微米終點過濾器過濾。為了要測試多次圖形曝光方法,調配物於 1500rpm 下旋轉塗覆於矽基板上,然後再於 160°C 下烘烤。使 1 吋圓形罩幕置於膜上,再使用汞氙燈曝光,於 130°C 下曝光後烘烤歷時 90 秒,再浸漬於顯影劑(MF-319)中歷時 60 秒,使用去離子水清洗,再旋轉乾燥。該方法於具有 54nm 厚度之基板上留下圓點(circle)。經曝光區域沒有留下膜。晶圓再次被塗覆並如上述般處理兩次。所得晶圓具有 3 個圓點印刷在基板之不同位置上。本實施例證明在最後曝光前印刷的所有特徵即使在多次曝光、烘烤、顯影及清洗後會留在基板上。

#### 實施例 4

##### 使用底部抗反射塗料之多次圖形曝光方法

使用前述調配物 3,證明如圖 2 所示之二次圖形曝光方案。調配物於 1500rpm 下旋轉塗覆於矽基板上,然後再於 160°C 下烘烤。光阻劑(AR1682J,得自 JSR 公司)於 3200rpm 下旋轉塗覆於底部抗反射塗層之頂部上 60 秒。於 110°C 下烘烤阻劑和底部抗反射膜。將測試(接觸)罩幕置於晶圓頂部上,再將膜曝於汞氙燈 5 秒(使用 254-nm 劑量計,於 20mJ/sec 下)。罩幕然後自先前的定位轉動 90 度,再將膜曝光另一 5 秒。於 110°C 下曝光後烘烤歷時 90 秒,再浸漬於顯影劑(MF-319)中歷時 60 秒。使用去離子水清洗,再旋轉乾燥。觀察到有覆蓋的影像,顯示阻劑

和底部抗反射膜兩者之成像性。

#### 實施例 5

##### 使用底部抗反射塗料之多次圖形曝光方法

使用前述調配物 3，證明如圖 3 所示之二次圖形曝光方案。調配物於 1500rpm 下旋轉塗覆於矽基板 60 秒，然後再於 160°C 下烘烤。光阻劑 (AR1682J) 於 3200rpm 下旋轉塗覆於底部抗反射塗層之頂部上 60 秒。於 110°C 下烘烤阻劑和底部抗反射膜。將測試 (接觸) 罩幕置於晶圓頂部上，再將膜曝於汞氬燈 5 秒 (使用 254-nm 劑量計，於 20mJ/sec 下)。晶圓於 110°C 下曝光後烘烤歷時 60 秒，再浸漬於顯影劑 (PD523，得自 Moses Lake Industries) 中歷時 60 秒。使用去離子水清洗，再旋轉乾燥。塗覆第二光阻劑塗料 (AR1682J，3200rpm，60sec)。於 110°C 下烘烤阻劑和底部抗反射膜 60 秒。罩幕然後自先前的定位轉動 90 度，再將膜曝光另一 5 秒。於 110°C 下曝光後烘烤歷時 60 秒，再浸漬於顯影劑 (MF-319) 中歷時 60 秒。使用去離子水清洗，再旋轉乾燥。觀察到有覆蓋的影像，顯示阻劑和底部抗反射膜兩者之成像性。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 為說明根據本發明之方法的概要圖式；

圖 2 為說明本發明之方法的第二具體態樣之概要圖式；及

圖 3 為說明本發明之方法的第三具體態樣之概要圖式。

## 【主要元件符號說明】

- 10 基板
- 12 基板之上表面
- 14 成像層
- 16 成像層之上表面
- 18 罩幕
- 20 光
- 22 罩幕之開放區域
- 24 罩幕之堅硬部分
- 26 成像層曝於光之部分
- 28 在成像層中的開口
- 30 堆疊
- 32 第二成像層
- 34 第二成像層之上表面
- 36 罩幕
- 38 第二成像層曝於光之部分
- 40 堆疊
- 42 在第二成像層中的開口
- 44 在基板表面上的上升部分
- 45 光阻劑
- 46 形成於基板表面中的圖案
- 47 光阻劑之上表面
- 48 堆疊

102年10月29日修正替換頁

102年10月29日修正替換頁

## 十、申請專利範圍：

1. 一種用於形成微電子結構之方法，該方法包括：
  - (a) 提供一具有表面之基板；
  - (b) 塗覆光敏性組成物，從而在相鄰於基板表面上形成成像層，該組成物包括選自由聚合物，低聚物及單體所組成之族群中的成份；
  - (c) 使該成像層中的該成分交聯以產生經交聯成像層，該經交聯成像層具有從約 0.2 到約 0.5 的 k 值；
  - (d) 使該經交聯成像層曝光以於該層中產生經曝光部分；
  - (e) 使該層接觸顯影劑，以便從該基板移除該經曝光部分，產生具圖形成像層；及
  - (f) 在沒有加熱該具圖形成像層下，塗覆第二光敏性組成物以於該具圖形成像層上形成第二成像層。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在 (d) 之後的曝光後烘烤以外的 (a)，(b)，(d)，(e) 或 (f) 期間沒有加熱。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該具圖形成像層和基板在 (f) 前沒有蝕刻。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在 (f) 期間，該具圖形成像層是維持完整性。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 (c) 包括可熱交聯該等成分。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第二光敏性組

成物是與 (a) 之光敏性組成物相同。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第二光敏性組成物包括選自由聚合物，低聚物及單體所組成之族群中的成分，該方法進一步包括：

(g) 使該第二成像層中的該成分交聯；

(h) 使該第二成像層曝光以於該第二成像層中產生經曝光部分；

(i) 使該第二成像層接觸顯影劑，以便從該基板移除該經曝光部分，產生第二具圖形成像層。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其進一步包括：

(j) 視需要重複 (f) - (i) 一或多次；及

(k) 轉移具圖形成像層之圖形到基板上。

9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該 (k) 包括蝕刻該具圖形成像層和基板。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該光敏性組成物進一步包括光酸產生劑，交聯劑和溶劑系統，其中該成分，光酸產生劑和交聯劑係溶於或分散於該溶劑系統中。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該交聯劑為乙烯醚交聯劑。

12.一種用於形成微電子結構之方法，該方法包括：

(a) 提供一具有表面之基板；

(b) 塗覆光敏性組成物，從而在相鄰於基板表面上形成成像層，該組成物包括選自由聚合物，低聚物及單體所組成之族群中的成分；

102年10月29日修正替換頁

102年10月29日修正替換頁

(c) 使該成像層中的該成分交聯以產生經交聯成像層，該經交聯成像層具有從約 0.2 到約 0.5 的 k 值；

(d) 使該經交聯成像層曝光以於該層中產生經曝光部分；

(e) 使該經交聯成像層之額外部分曝光以於該層中產生另外的經曝光區域；

(f) 視需要重複 (e)；及

(g) 使該層接觸顯影劑，以便從該基板移除該經曝光部分，產生具圖形成像層。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其進一步包括：

(h) 在 (d) 之後及在 (e) 之前，使該層接觸顯影劑以便從該基板移除 (d) 之該經曝光的部分，產生具圖形的成像層。

14. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中在 (d) 及/或 (e) 之後的曝光後烘烤以外的 (a)，(b)，(d)，(e)，(f) 或 (g) 期間沒有加熱。

15. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該具圖形成像層和基板在 (g) 前沒有蝕刻。

16. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中 (c) 包括可熱交聯該等成分。

17. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其一步包括在 (g) 後轉移具圖形成像層之圖形到基板上。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該轉移包括蝕刻該具圖形成像層和基板。

102年10月29日修正替換頁

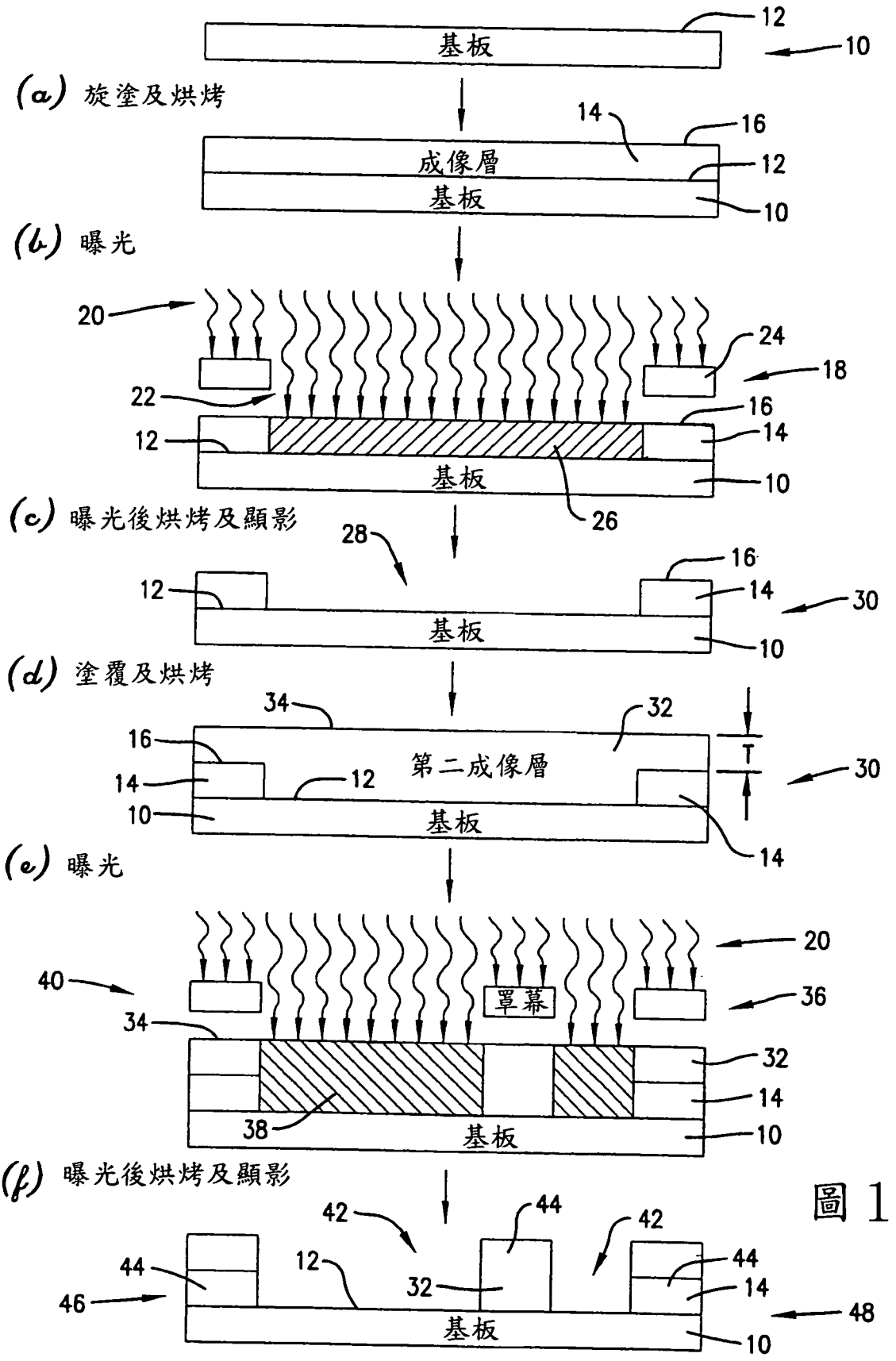
102年10月29日修正替換頁

19.如申請專利範圍第12項之方法，其中該光敏性組成物進一步包括光酸產生劑，交聯劑和溶劑系統，其中該成分，光酸產生劑和交聯劑係溶於或分散於該溶劑系統中。

20.如申請專利範圍第19項之方法，其中該交聯劑為乙烯醚交聯劑。

## 十一、圖式：

如次頁



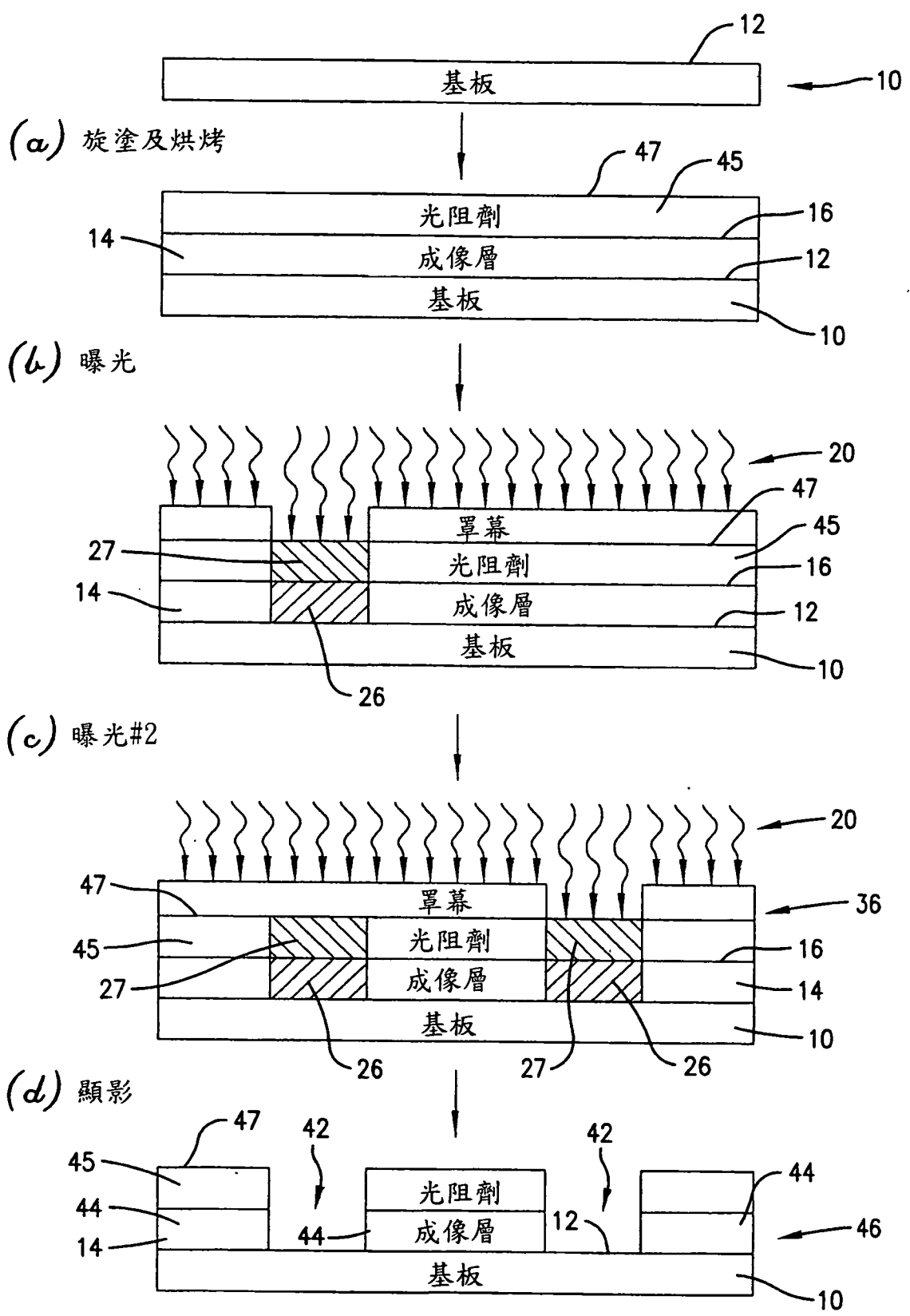


圖 2

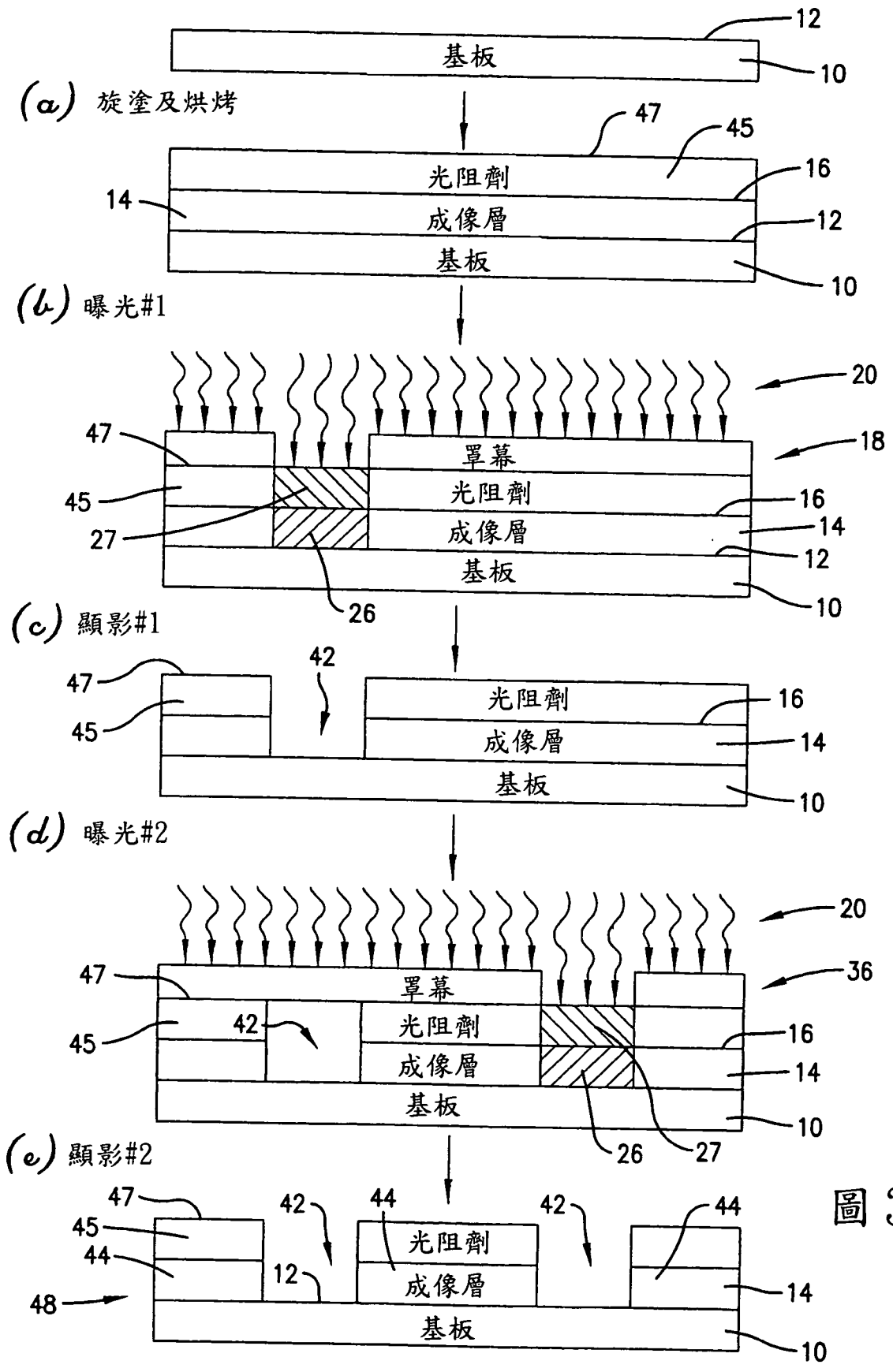


圖 3