申請日期：	IPC分類
申請案號：	

（以上各欄由本局填註）

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人（共5人）	姓 名（中文）	4.西村　幸雄 5.小林　榮一
	姓 名（英文）	4.NISHIMURA, Yukio 5.KOBAYASHI, Eiichi
	國 籍（中英文）	4.日本JP 5.日本JP
	住居所（中 文）	4.日本三重縣510-0957四日市森山1-12-102 5.日本三重縣510-0957四日市森山1-14-301
	住居所（英 文）	4.1-12-102 Morigayama, Yokkaichi, Mie 510-0957, Japan 5.1-14-301 Morigayama, Yokkaichi, Mie 510-0957, Japan
三、申請人（共1人）	名稱或姓 名（中文）	
	名稱或姓 名（英文）	
	國 籍（中英文）	
	住居所（營業所）（中 文）	
	住居所（營業所）（英 文）	
	代表人（中文）	
	代表人（英文）	

一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
美國 US	2002/09/30	10/261,249	有

二、□主張專利法第二十五條之一第一項優先權:

申請案號:

無

日期:

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項□第一款但書或□第二款但書規定之期間

日期:

四、□有關微生物已寄存於國外:

寄存國家:

寄存機構:

無

寄存日期:

寄存號碼:

□有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構):

寄存機構:

寄存日期:

無

寄存號碼:

□熟習該項技術者易於獲得,不須寄存。

五、發明說明（1）

一、【發明所屬之技術領域】

本發明提供一光阻組合物含有一影像聚合物成份，該影像聚合物成份包含具有遠端酸不安定懸垂部分體之一酸敏感聚合物。本發明亦提供利用本發明之光阻組合物來產生光阻結構的平版印刷方法及使用該光阻結構將圖案移轉到一底層的方法。採用193奈米紫外線依圖案曝光為本發明之平版印刷方法中較佳的特徵。

二、【先前技術】

在微電子工業及其它與建造細微結構有關工業（如微機械（micromachines）、磁電阻頭（magnetoresistive）等）對降低結構特徵的大小有一個持續性的需求。在微電子工業，該需求就是使微電子元件的尺寸降低及/或在一給定尺寸之晶片上提供更多的電路系統。

生產較小元件的能力被平版印刷技術（lithographic techniques）能否可靠地解析較小特徵及間隔（spacings）之能力所限制。獲得較細微解析度的能力為一種光學特性，此特性在某種程度上被用來產生平版印刷圖案的光線（或其它的電磁波）之波長所限制。所以在平版印刷製造過程中使用較短波長的光線已經成為一持續性的趨勢。最近，該趨勢已從所謂I線電磁波（350奈米）移動到248奈米電磁波。因為未來尺寸的降低，使用193奈米電磁波的需求很可能顯現。很可惜的是，目前以248奈米電磁波為平版印刷製程重心之光阻組合物是典型地不適合在較短波長中使用。

五、發明說明 (2)

當一光阻組合物必須擁有令人滿意的光學特性，即為可以在一符合需求的電磁波波長中產生影像解析度時，該光阻組合物也必須擁有合適的化學及機械性質能夠將已圖案化光阻的影像移轉到一底下的基材(underlying substrate) 上。所以，一個曝光過圖案化的正型光阻必須反應適當的溶解度(如在曝光區域選擇性的溶解度)以獲得符合需要的光阻結構。由於平版印刷技藝中水性鹼液顯影劑(aqueous alkaline developers)已經被廣泛使用, 故在該常用的顯影劑溶液中達到適當溶解行為是很重要的。

已圖案化的光阻(顯影後)必須具有足夠的阻抗性(resistant)能將該圖案移轉到底層。典型而言，圖案移轉是以濕式化學蝕刻或離子蝕刻的形式製作。已圖案化光阻層抵抗該影像蝕刻過程的能力(即光阻層之抗蝕性)是該光阻組合物的一重要特徵。

雖然有些光阻組合物已經設計給193奈米電磁波使用，但這些組合物卻普遍地不能以較短波長影像化的優勢來移轉準確的解析度，原因來自於缺乏以上所提及之一或更多效能所致。例如，符合需求的光阻阻合物應具有改善的顯影特徵(如解析度、顯影速度、對比(contrast)、收縮等)、改善的抗蝕性(etch resistance)及改善的平版印刷製程窗口(lithographic process window)。尤其需要一種光阻阻合物係有曝光吸收劑量梯度(exposure dose latitude)改善、曝光後烘烤(post-exposure bake)時變動之敏感度降低、線邊緣粗糙度(lines edge roughness)降

五、發明說明 (3)

低的特性。

三、【發明內容】

本發明所提供的光阻組合物有(a)好的曝光吸收劑量梯度、(b)曝光後烘烤時變動之敏感度降低及/或(c)線邊緣粗糙度降低的特性，所以能有高解析平版印刷製程效能。本發明之光阻可影像化之較佳狀況為使用193奈米電磁波(也可能可以使用其它影像化的電磁波)。本發明之光阻組合物以存在一個影像聚合物成份為特徵，該影像聚合物成份包含具有遠端酸不安定懸垂部分體之一酸敏感聚合物。

本發明也提供利用本發明之光阻組合物來產生光阻結構的平版印刷方法及使用該光阻結構將圖案移轉到一底層的方法。採用193奈米紫外線依圖案曝光為本發明之平版印刷方法中較佳的特徵。

在一方面，本發明包括一種光阻組合物，包含(a)一影像聚合物成分，及(b)一電磁波敏感的酸產生劑(radiation sensitive acid generator)，該影像聚合物成分包含具數個單體單元之一酸敏感聚合物並在該數個該單體單元中有一聚合物之一部分具一懸垂基，該懸垂基則包含一遠端酸不安定部分體。此遠端酸不安定部分體的懸垂基可來自丙烯酸(acrylic)單體單元、環狀烯烴(cyclic olefin)或其它由酸不安定聚合物所形成且符合需求的單體單元。在沒有產生酸狀況下，此遠端酸不安定部分體傾向於抑制該光阻在水性鹼液中的溶解渡。在較佳的狀況，此酸敏感聚合

五、發明說明 (4)

物包含(i)在聚合物主架中環狀烯烴單體單元(即為組成此聚合物之單體單元之可聚合部份(polymerizable portion)，及/或(ii)來自至少某些組成此聚合物之單體單元的脂環族部份體(alicyclic moieties)懸垂基。在沒有產生酸狀況下，此遠端酸不安定部分體本質上傾向於不溶在水性鹼液中，故此光阻為一正型光阻。

在另一方面，本發明包括一種方法供在一基材上形成圖案化的材料結構，此方法包含:

(A)以一層該材料作為一基材；

(B)應用一光阻組合物在該基材上形成一光阻層，該光阻組合物包含(a)一影像聚合物成分，及(b)一電磁波敏感的酸產生劑，該影像聚合物成分包含具數個單體單元之一酸敏感聚合物並在該數個該單體單元中有一單體之一聚合部分具一懸垂基，此懸垂基則包含一遠端酸不安定部分體;

(C)將該基材依圖案曝光於電磁波中，使該光阻層曝露在該電磁波之區域之酸產生劑產生酸；

(D)將該基材與一水相鹼性顯影劑溶液接觸，使該光阻層曝光之該區域選擇性地被該顯影劑溶解而露出一圖案化的光阻結構;及

(E)通過在該光阻結構樣式之間隔(spaces)蝕刻該材料層，使該光阻結構圖案移轉到該材料層。

較佳的狀況是，上述方法中所使用的電磁波為193奈米紫外

五、發明說明（5）

電磁波。要被圖案化的較佳材料之選自含有有機介電層（organic dielectrics）、半導體、陶瓷及金屬的群組中。

本發明這些及其它方面將在以下進一步細節中討論。

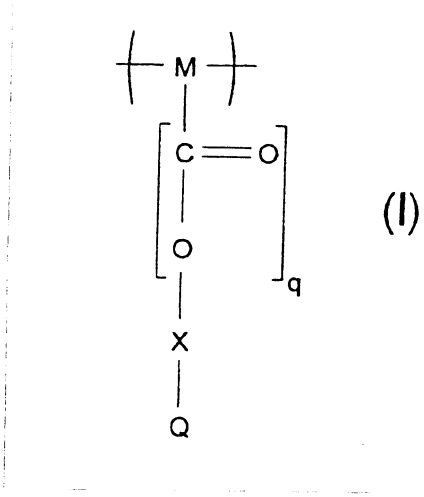
四、【實施方式】

本發明所提供的光阻組合物有(a)好的曝光吸收劑量梯度、(b)曝光後烘烤時變動之敏感度降低及/或(c)線邊緣粗糙度降低的特性，所以能有高解析平版印刷製程效能。本發明之光阻可影像化較佳狀況為使用193奈米電磁波(也可能可以使用其它影像化的電磁波)。本發明之光阻組合物以存在一個影像聚合物成份為特徵，該影像聚合物成份包含具有遠端酸不安定懸垂部分體之一酸敏感聚合物。

本發明也提供以本發明之光阻組合物來產生光阻結構的平版印刷方法及使用該光阻結構將圖案移轉到一底層的方法。採用193奈米紫外線依圖案曝光為本發明之平版印刷方法中較佳的特徵。

本發明之光阻組合物一般包含(a)一影像聚合物成分，及(b)一電磁波敏感的酸產生劑，該影像聚合物成分包含具數個單體單元之一酸敏感聚合物並在該數個該單體單元中有一懸垂遠端酸不安定基。包含此遠端酸不安定基之較佳的單體單元可以用以下結構來代表：

五、發明說明（6）



(I)

其中：

（i） X是一亞烯烴(alkylene)或一亞烯烴醚(alkylene ether)，

（ii） M是一聚合物骨架部分體，獨立地選自以環狀烯烴及伸乙基(ethylenic)為主架部分體所組成之群組，

（iii） q等於0或1，及

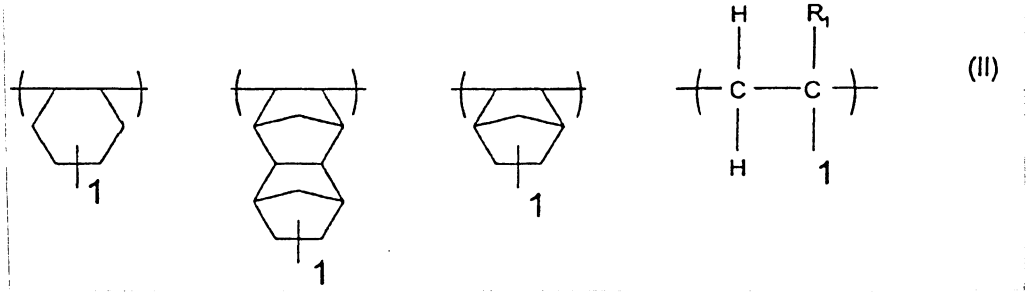
（iv） Q為含一遠端酸不安定部分體之一族群(group)。

此酸敏感聚合物可包含其它如下所述之單體單元，且基於聚合容易度，該單體單元可能影響主架單元M的選擇。有關於M的選擇關係到較佳狀況(preference)之另一種考量為該酸敏感聚合物包含(i)在此聚合物主架(如，組成該聚合物之單體單元的可聚合部分)的環狀烯烴單體單元，及/

五、發明說明（7）

或（ii）來自組成該聚合物之單體單元的脂環族部分體懸垂基。所以，在此含有環狀烯烴聚合部分體聚合物中如果沒有其它的單體單元且終端Q基不含一脂環族部分體，則M將更有可能會是一個環狀烯烴。除此以外，此酸敏感聚合物接受一般M係選自任何適合、可聚合的部份體，且在此酸敏感聚合物中可以與其它單體相容及其預期之最終用途為一光阻組合物。

以下舉例說明某些可能M部分體結構（II）：



(II)

其中位置1代表一個鍵結（bond）接到X或接到一碳酸基（carboxyl）部份體，而R1最好是選自H、CN、CH_3或CF_3。這些結構具非限制實例的意思應可以被瞭解。只要對該單體單元的效能及所形成的聚合物不會有不利影響，在M主架部份體上可能可以取代一個或多個氫，如接一個C_1到C_8之線性或有分支的烷基。

較佳的X是一種C_1到C_6的亞烯基（alkylenes）或是一種非環狀R-O-R'醚類，其中R及R'個別獨立地選自線性及分枝的C_1到C_6的亞烯基。其中X為一種酯類基團的一部分（如，當q等於1），較佳的X是一種C_1到C_3的亞烯基，更佳的是一種C_1的亞烯基。當q為零時，較佳的X是一種C_4到C_6的亞烯基，更佳

五、發明說明 (8)

的是一種含線性的或分枝的C_4到C_6的亞烯基，最佳的為一種含C_4到C_6線性亞烯基。

Q包含一遠端酸不安定部分體。本發明不限制酸不安定部份體的任何特定形式。較好的酸不安定部分體是選自由第三級烷基(tertiary alkyl)(或環烷基(cycloalkyl))酯類(esters)所組成群組(如，第三丁基(t-butyl)、甲基環戊基(methyl cyclopentyl)、甲基環己基(methyl cyclohexyl)、甲基金剛烷基(methyl adamantly)等)、縮酮(ketals)及乙縮醛(acetals)。其中需要存在一個龐大的脂環族部分體，故較佳的Q包含一個或多個龐大的取代基如飽和脂環族結構(如金剛烷基)。較佳的Q可以是任何不飽和碳-碳鍵結。

此酸敏感聚合物可以是一個含上述單體單元或其它額外單體單元的遠端酸不安定基之均一聚合物(homopolymer)。例如，該酸敏感聚合物可包含一個或多個以下所述取代基：(a)除了抑制該光阻於水性鹼液中之溶解度的一遠端酸不安定部分體外，含酸不安定部分體之環狀烯烴或丙烯酸之單體單元，(b)含極性(polar)部分體之環狀烯烴或丙烯酸之單體單元，此極性部分體係促進該光阻於水性鹼液中之溶解度，(c)含懸垂的內酯(lactone)部分體之環狀烯烴單體單元如在美國專利6,251,560中所描述，在此作為參考，(d)不落在(a)-(c)下之其它環狀烯烴或丙烯酸(acrylic)之單體單元，如含無懸垂部分體或非極性及非酸不安定性之懸垂部分體等，(e)能夠和含遠端酸不

五、發明說明 (9)

安定基之單體單元進行自由基共聚合之非-(環狀烯烴)、非-丙烯酸單體單元，如馬來醯亞胺(maleimides)、酸酐(anhydride)(如馬來酸酐(maleic anhydride)、富馬酸酯(fumarate)及丙烯腈(acrylonitrile)，及/或(f)能夠和該含遠端酸不安定部份體之單體單元進行加成聚合之非-(環狀烯烴)、非-丙烯酸單體單元。

如上所提，含遠端酸不安定基之單體的M及要含在此酸敏感聚合物之其它單體單元的較佳選擇為此影像聚合物成份包含環狀烯烴主架單元及/或在至少某些懸垂基中包含脂環族部分體。

在單體單元(a)中，較佳的酸不安定保護部分體是選自第三級烷基(或環烷基)酯類所組成群組(如，第三丁基、甲基環戊基、甲基環己基、甲基金剛烷基)、縮酮酯(ester ketals)及乙縮醛酯(ester acetals)。第三丁基酯及甲基環己酯為一最佳酸不安定保護部分體。如果需要，也可以組合不同保護的官能基(functional group)之單體單元(a)來使用。最佳的單體單元(a)為一甲基環戊基丙烯酸酯(methyl cyclopentyl acrylate)。

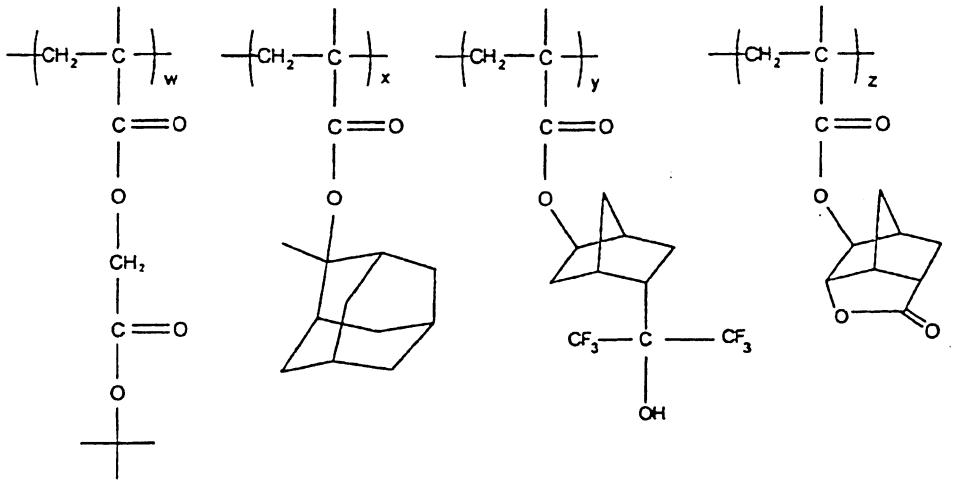
在單體單元(b)中，較佳的酸極性部分體(acidic polar moieties)有一pKa值大約13或再低些。較佳的酸極性部分體包含選自碳酸基、磺酸醯胺基(sulfonamidyl)、氟醇(fluoroalcohol)及其它酸極性基所組成的群組。較佳的酸極性部分體是碳酸基。如果需要，也可以組合具不同的酸極性官能基之單體單元(b)來使用。

五、發明說明（10）

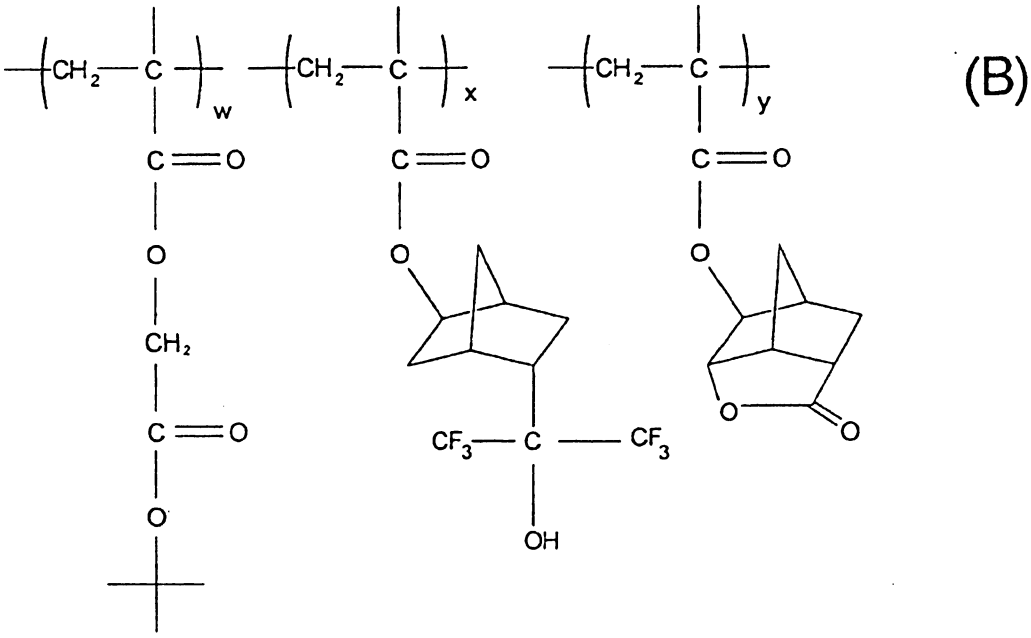
一般而言，對於用在製造積體電路或其它細微結構的平版印刷應用上，本發明較佳的酸敏感聚合物係包含具遠端酸不安定基之單體單元至少10莫耳百分比(mole%)，更佳則為約10-50莫耳百分比，最佳則為約20-40莫耳百分比。除此以外，此酸敏感聚合物中其它組成之較佳總量係參照那些已使用193奈米電磁波影像化之光阻配方(formulations)的聚合物之組成(換言之，在那些聚合物中具遠端酸不安定基之單體單元被使用來取代至少一部分具酸不安定部分體之單體單元，例如，含有酸不安定部分體之單體單元之一總量要達到20-60莫耳百分比之級數)。所以，舉例來說，在美國專利5,843,624、6,124,074、6,177228、6,251,560及日本公開專利號No.JP2001356482A(公開於2001年12月26日)之聚合物，其中含酸不安定部分體之特定的(specified)單體單元至少有一部份可以被含遠端酸不安定基之單體單元所取代，在此供為參考。可被瞭解的是，在本發明中含遠端酸不安定基之單體單元的使用不應被限制在任何特定的(specific)酸敏感聚合物或特定的光阻配方中。

本發明之酸不安定聚合物的某些例子顯示如下(A)-(D)：

五、發明說明（11）

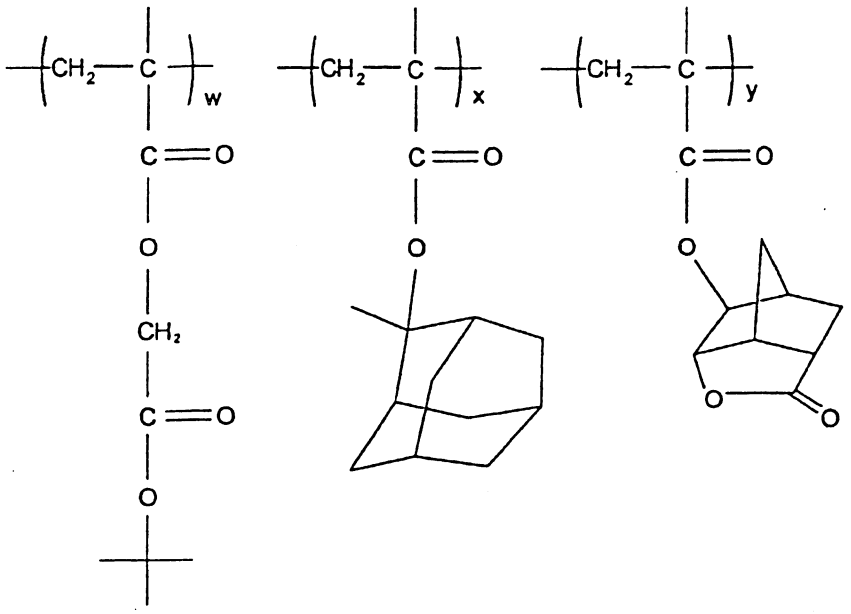


其中較佳的w、x及y為約20而z為約40；



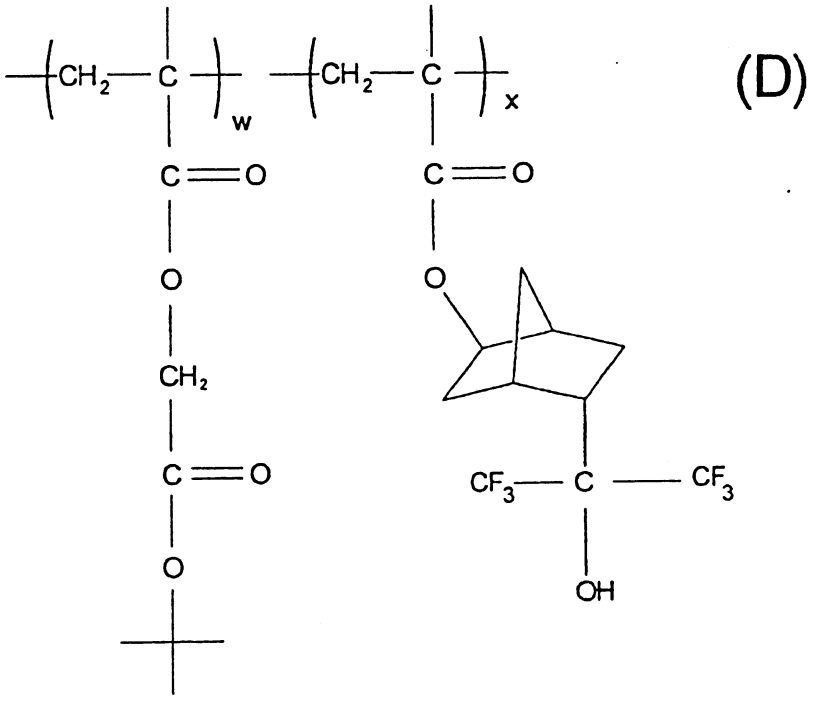
其中較佳的w、x及y分別為約40、20及40；

五、發明說明 (12)



(C)

其中較佳的w、x及y分別為約20、20及60；及



(D)

其中較佳的w、x分別為約40及60。

五、發明說明 (13)

本發明進一步包括影像聚合物成份，其中本發明之具遠端酸不安定部分體之酸敏感聚合物係與其它酸敏感聚合物混合如以下實施例4所顯示。在此例中，本發明之較佳酸敏感聚合物占全部影像聚合物成份至少10wt%，更佳則為15wt%-85wt%。本發明也包括整個影像聚合物成份都由具遠端酸不安定部分體之酸敏感聚合物組成之組合物。

除了影像聚合物成份外，本發明之光阻組合物組成還包含一電磁波敏感的(光敏感的)酸產生劑。本發明並不限制使用任何特定的酸產生劑或其組合，這也是本發明的好處，使用在此技藝中已被熟知之各種不同的酸產生劑都可達成。較佳的酸產生劑為那些包含低(reduced)量(或較好是零)的芳香烴(aryl)部份體。含芳香烴酸產生劑被使用的地方，此酸產生劑在193奈米的吸收特徵可能限制可以被包含在此配方中酸產生劑的總量。

合適的酸產生劑之例子包含(但較佳的是以烷基取代一個或多個已指定的芳香烴(aryl)部分體)鹽類(onium salts)如銃化三芳基六氟銻酸酯 (Triarylsulfonium hexafluoroantimonate)、鎓化二芳基六氟銻酸酯(diaryliodonium hexafluoroantimonate)、六氟砷酸酯(hexafluoroarsenates)、二苯基對甲氧基苯基三氟甲烷磺酸酯(triflates)、全氟烷磺酸酯(perfluoroalkane sulfonates)(如，全氟甲烷磺酸酯(perfluoromethane sulfonate)、全氟丁烷(perfluorobutane)、全氟己烷磺酸酯(perfluorohexane sulfonate)、全氟辛烷磺酸酯

五、發明說明 (14)

(perfluoroctane sulfonate)等)、有取代的芳基磺酸酯如五倍子酚(pyrogallols)(如五倍子酚之三甲磺酸酯(trimesylate of pyrogallol)或五倍子酚之三(磺酸酯)(tris(sulfonate) of pyrogallol)、氫氧基醯亞胺磺酸酯類(sulfonate esters of hydroxyimides)、N-磺酸基萘醯亞胺(N-sulfonyloxynaphthalimides)(N-樟腦磺酸萘醯亞胺)(N-camphorsulfonyloxynaphthalimide)、N-五氟苯磺酸萘醯亞胺(N-pentafluorobenxenesulfonyloxynaphthalimide))、α-α'-雙磺醯基重氮甲烷(α-α'bis-sulfonyl diazomethanes)、萘醌-4-二疊氮(naphthoquinone-4-diazides)、烷基二碸(alkyl disulfones)及其它。

典型而言，本發明之光阻組合物在應用到所需的基材之前將包含一溶劑。此溶劑可以是傳統上使用在酸催化光阻劑且在其它方面對光阻組合物的效能沒有任何過度不利影響之任何溶劑。較佳的溶劑為單甲基醚丙二醇乙酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA))及環己酮(cyclohexanone)。

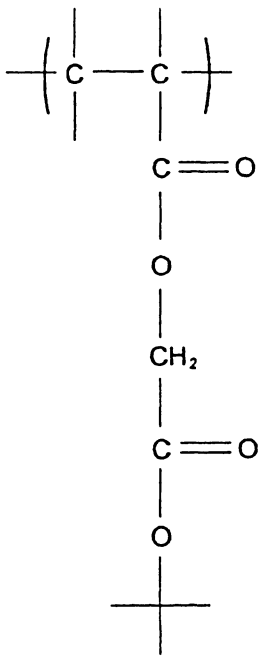
本發明之組合物可進一步包含少量的助劑(auxiliary components)如染料/感光劑(sensitizes)、鹼性添加劑(base additives)、大型疏水添加劑(bulky hydrophobic additives)等，如熟悉本技藝者所知。較佳的鹼性添加劑為弱鹼，可在對該光阻沒有過度影響的狀況下清除微量酸。較佳的鹼性添加劑為(脂肪族(aliphatic)或脂環族)第

五、發明說明 (15)

三級烷基胺(tertiary alkyl amines)、芳香族胺(aromatic amines)或氫氧化第三級烷基銨(t-alkyl ammonium hydroxides)如氫氧化第三丁銨(t-butyl ammonium hydroxide(TBAH))。較佳的大型疏水添加劑為雙丙烯酸酯(bisacrylate)添加劑如在美國專利6,124,074所階露，在此供作參考。

本發明之較佳的光阻組合物中影像聚合物的總重量裏含有約0.5-20wt%(更佳則為約3-15wt%)的酸產生劑。有一溶劑存在情況下，較佳的總組合物則包含約50-90wt%的溶劑。

含遠端酸不安定基之單體單元及其它在本發明使用之單體單元可藉由已知的技術來合成。例如，當M為一個伸乙基部分體，一含有遠端酸不穩定基單體單元結構(III)如下所述可以自商業化來源獲得。



(III)

五、發明說明（16）

其中該含遠端酸不安定基之聚合物有一個伸乙基主架，使用自由基聚合之一聚合過程的一例子在以下實施例1及2中有說明。

本發明不被在本發明中使用來合成影像聚合物的任何特定的方法所限制。加成聚合或自由基聚合為此影像聚合物較佳的合成方式。環狀烯烴或其它聚合物之其它合適技術之實施例已揭露在美國專利5,468,819、5,705,503、5,843,624及6,048,664中，在此供作參考。本發明較佳的影像聚合物之平均分子量約是5,000-100,000，更佳則約為10,000-50,000。可以瞭解的是，當本發明針對一含遠端酸不安定基之單體單元描述時，本發明也同時包括影像化聚合物，其中此遠端酸不安定基係為聚合後在此聚合物上形成。

本發明之光阻組合物可以傳統方法結合影像聚合物、酸產生劑及任何其它所需的組成來製備。要在平版印刷製程上使用的光阻組合物通常有一相當量的溶劑。

本發明之光阻組合物在半導體基材上製造積體電路的平版印刷製程中特別的好用。此光阻組合物對用193奈米電磁波之平版印刷製程亦特別的好用。當需要使用其它電磁波（如中紫外光(mid-UV)、248奈米深紫外光、X射線或電子束），本發明也可藉由加入一適當的染料或感光劑到組合物中進行調整（如果需要）。本發明之光阻組合物於半導體平版印刷之一般使用描述如下。

五、發明說明 (17)

半導體平版印刷應用通常牽涉移轉一圖案到半導體基材上的一材料層。較佳的此半導體基材的材料層係選自有機介電層、金屬、陶瓷、半導體或其它材料所組成的群組，由製造過程之該階段及終端產品所設定之所需材料來決定。在很多例子中，在該光阻施加之前會在該材料層上先施加一抗反射塗佈(antireflective coating, ARC)。此ARC層係為可與酸催化光阻劑相容之任何傳統的ARC。

典型而言，含有溶劑的光阻組合物是利用旋轉塗佈(spin coating)或其它技術施加到所需半導體基材上。接著，較佳的方式是，將已塗佈光阻的基材加熱(曝光前烘烤(pre-exposure baked))以去除溶劑及改善光阻層的凝聚度(coherence)。較佳的施加層厚度應儘可能地薄但附帶條件是要相當的均勻且該光阻層要足以抵抗後續製程(典型的反應性離子蝕刻(reactive ion etching))以移轉此平版印刷圖案到底下的基材材料層。曝光前烘烤步驟約實施10秒到15分鐘比較好，更好的則約15秒到1分鐘。曝光前烘烤之溫度會隨此光阻之玻璃轉化溫度變化。較佳狀況是在至少比Tg低20度的溫度下進行曝光前烘烤。

溶劑去除之後，接著將此光阻層依圖案曝光於所需之電磁波中(如193奈米紫外線)。在使用掃瞄式粒子束(scanning particle beams)如電子束時，依圖案的曝光可藉由掃瞄此光束(beam)穿透此基材且在所需的圖案上選擇性的應用此光束以達成。更典型的作法是採用波動電磁波形式如193奈米紫外線，實施此依圖案曝光之步驟係透過放

五、發明說明（18）

在光阻層上的光罩來進行。以193奈米紫外線為例，較佳的總曝光能量約100百萬焦耳/平方公分(millijoules/cm2)或更少，更佳的是約為50百萬焦耳/平方公分或更少(例如15-30百萬焦耳/平方公分)。

在依所需圖案曝光後，典型作法是將此光阻層烘烤以進一步完成酸催化反應且加強曝光後圖案的對比。較佳的曝光後烘烤(post-exposure bake)是在約100-175℃實施。較佳的曝光後烘烤實施時間約為30秒到5分鐘。

曝光後烘烤之後，將此光阻層與一水性鹼液接觸(contacting)，此水性鹼液會選擇性地溶解光阻中已曝光在電磁波的區域，藉此獲得有所需圖案的光阻結構。較佳的水性鹼液(顯影劑)為水性的氫氧化四甲基銨(tetramethyl ammonium hydroxide)。本發明之光阻組合物可用傳統的0.26N水性鹼液來顯影較好。本發明之光阻組合物也可以用0.14N或0.21N或其它水性鹼液。然後，為去除任何殘留的顯影劑溶液，典型的作法是將已在基材上形成的光阻結構乾燥。本發明之光阻組合物一般特徵是產生的光阻結構有高度的抗蝕性。在某些實例中，可能可以利用後矽化技術(post-silyation)來進一步加強光阻結構的抗蝕性，後矽化技術的使用方法已為熟悉此項技藝者所知。本發明之組合物能使平版印刷的特徵重現。

光阻結構上的圖案可接著移轉到底下的基材材料(如，陶瓷、金屬或半導體)。典型而言，此移轉是靠反應性離子蝕刻或其它蝕刻技術來完成。在反應性離子蝕刻方面，光

五、發明說明 (19)

阻層的抗蝕性特別地重要。所以，本發明之組合物及所形成的光阻結構可以被使用來創作有圖案的材料層結構如金屬導線(metal wiring lines)、接觸洞(holes of contacts)或導孔(vias)、隔離層(insulation sections)(如，鑲嵌法溝渠(damascene trenches)或淺溝渠隔離(shallow trench isolation))、電容結構用溝渠等，可在設計積體電路元件中使用。

製造這些特徵的過程通常牽涉提供一材料層或要圖案化的基材部分(section)，施加一層光阻在此層材料或此部分上，依圖案將此光阻曝光在在電磁波中，藉由曝光後之光阻層與一溶劑接觸使圖案顯影，對位於圖案中間隙處光阻層底下那層進行蝕刻，則一圖案化的材料或基材部分就因此形成，接著去除基材上殘留的光阻。在某些例子，在光阻層下方可用一硬式罩幕(hard mask)來幫助移轉圖案到一更底下的材料層或部分。這些製程的例子在美國專利4,855,017、5,362,663、5,429,710、5,562,801、5,618,715、5,744,376、5,801,094及5,821,169已有揭露，在此供作參考。圖案移轉製程的其它例子在"半導體平版印刷，原理，實作及材料" (Semiconductor Lithography, Principles, Practices, and Materials) by Mayne Moreau, Plenum Press,(1988) 的第12章及13章有描述，在此供作參考。本發明不被任何特定的平版印刷技術或元件結構所限制，此應可瞭解。

五、發明說明 (20)

合成實施例1

合成 2-甲基丙醯氧醯基乙酸第三丁酯(t-butyl-2-methacryloyoxyacetate，C1-tBE)單體

取以下化合物混合在一個500ml的三頸瓶中，該三頸瓶附有冷凝管、氮氣進氣口(inlet)、溫度計及磁攪拌棒:

甲基丙烯酸(methacrylic acid)(8.06g, 0.10mole)、1,8-重氮雙環[5,4,0]-7-十一烯(1,8-diacabicyclo[5,4,0]undoc-7-ene, DBU)(15.20g, 0.10mole)及150ml甲苯。

此反應混合物在室溫下攪拌一小時。在氮氣氣流包覆下於90℃下持續此反應過夜。將反應物冷卻至室溫並過濾將鹽類去除。將甲苯溶液分別以75ml飽和氯化鈉水溶液及2X75ml去離子水(DI-water)水洗，然後以硫酸鎂乾燥過夜。將固體過濾出並以旋轉濃縮儀(rotavap)去除甲苯。將油性的殘餘物減壓蒸餾最後即可獲得一清澈的液體。

合成實施例2

合成C1-tBE：NLM共聚合物

取以下化合物混合在一個250ml的三頸瓶中，該三頸瓶附有冷凝管、氮氣進氣口、溫度計及磁攪拌棒:

2-甲基丙醯氧醯基乙酸第三丁酯(t-butyl-2-methacryloyoxyacetate, C1-tBE)(7.5g, 0.037mole)、甲基丙烯酸冰片烯內酯基酯(norbornenelactonemethacrylate, NLM)(12.48g,

五、發明說明 (21)

0.056mole)、

2,2'-偶氮雙異丁基腈(2,2'-azobisisobutylonitrile)起始劑(0.90g，總莫耳數的6%)、

95ml的四氫呋喃(tetrahydrofuran)及50ml的乙酸乙酯(ethyl acetate)。

此反應在室溫下攪拌並且接氮氣氣流使冒泡(bubbled)一小時後開啟熱覆罩(heating mantle)。以氮氣氣流包覆使聚合反應在70℃下進行14小時。將此溶液冷卻並滴加到1200ml攪拌中的甲醇。持續攪拌此混合物過夜，然後過濾。將共聚合物自濾材上取出並在空氣中乾燥數小時後在到65℃真空作最後乾燥。可得產率89%。以C^{13}核磁共振光譜儀(C^{13}NMR)確認此聚合物之組成為37：63(C1-tBE：NLM)。凝膠滲透層析儀(GPC)顯示一分子量(Mw)為17,000。熱重分析儀(TGA)顯示重量損失率(wt.loss %)為10.25%。

合成實施例3

合成C1-tBE：NLM：MAdMA三共聚合物(Terpolymer)

取以下化合物混合在一個250ml的三頸圓底瓶中，該三頸圓底瓶附有冷凝管、氮氣進氣口、溫度計及磁攪拌棒：2-甲基丙醯氧醯基乙酸第三丁酯(t-butyl-2-methacryloyoxyacetate, C1-tBE)(1.38g, 0.0074mole)、甲基丙烯酸甲基金剛烷基酯(methyladamantylmethacrylate,"MadMA")(1.76g, 0.0074mole)、

五、發明說明 (22)

甲基丙烯酸冰片烯內酯基酯
9norbornenelactonemethacrylate, "NLM")(5.88g, 0.0224mole)、
2,2'-偶氮雙異丁基腈(2,2'-azobisisobutylonitrile)起始劑(0.40g, 總莫耳數的6.75%)、
40ml的四氫呋喃及20ml的乙酸乙酯。
此混合物在室溫下攪伴並且接氮氣氣流使冒泡45分鐘後開啟熱覆罩(heating mantle)。以氮氣氣流包覆使反應在70℃下進行14小時。將此反應溶液冷卻到室溫並滴加到500ml攪拌中的甲醇。將所形成的泥漿物攪伴過夜，然後過濾。從濾材上取出固體並在空氣中乾燥5小時。在65℃真空作最後乾燥。可得產率86%。此聚合物以C^{13}NMR鑑定為18：19：63(C1-tBE：MAdMA：NLM)並有一GPC分子量為10500。

合成實施例4
合成C1-tBE：NLM：NB-HFAMA 三共聚合物

取以下化合物混合在一個250ml的三頸圓底瓶中，該三頸圓底瓶附有冷凝管、氮氣進氣口、溫度計及磁攪拌棒:
2-甲基丙醯氧醯基乙酸第三丁酯(t-butyl-2-methacryloyoxyacetate, C1-tBE)(5.58g, 0.030mole)、
甲基丙烯酸冰片烯六氟醇酯
(norbornenehexaflouroalcoholmethacrylate, "NB-HFAMA")(5.22g, 0.015mole)、
甲基丙烯酸冰片烯內酯基酯

五、發明說明 (23)

(norbornenelactonemethacrylate, "NLM")(6.66g, 0.030mole)、
2,2'-偶氮雙異丁基腈(2,2'-azobisisobutylonitrile)起始劑(0.86g, 0.005moles)、
84ml的四氫呋喃及46ml的乙酸乙酯。
此反應混合物在室溫下攪拌並且接氮氣流使冒泡1小時後開啟熱覆罩(heating mantle)。以氮氣流包覆使聚合反應在70℃下進行14小時。將此反應溶液冷卻到室溫並滴加到1升攪拌中的己烷。將所形成的泥漿物攪拌過夜，然後過濾。將聚合物在濾材上以空氣乾燥數小時再到65℃真空作最後乾燥24小時。可得產率94%。此三共聚合物以C13NMR鑑定為41：40：19(C1-tBE：NLM：NB-HFAMA)。

光阻實施例1

將一三共聚合物，由20 mol% c1-TBE-MA、20 mol% 甲基丙烯酸甲基金剛烷基酯(methyl adamantly methacrylate)及60 mol%的NLM所組成，溶於單甲基醚丙二醇乙酸酯(PGMEA, propylene glycol monomethyl ether acetate)中，此PGMEA含有5wt%(以此三共聚合物之重量為基礎)鎓化二第三丁基苯基全氟辛烷磺酸酯(di(t-butylphenyl)iodonium perfluorooctane sulfonate)及0.11wt%(以此三共聚合物之重量為基礎)1-第三丁基氧碳基2-苯基苯并咪唑(1-t-butykoxycarbonyl 2-henyl benzimidazole)，以配置成含有11%wt固含量之溶液。將所

五、發明說明 (24)

形成之溶液透過0.2 μm的濾材過濾。然後將此光阻配方旋轉塗佈在一8英吋之矽晶圓上，該矽晶圓已事先塗上82nm厚的底部反反光層(ARC)(Shipley公司的"AR19")。接著將此已塗上光阻之晶圓在130℃下烘烤60秒，再將其曝光位於一ASML步進機(0.75NA)上的氟化氪(ArF)(波長193nm)影像射線中。接著將已曝光之光阻在130℃下烘烤90秒。採用一單一噴灑混拌(single spray puddle)顯影製程，為時60秒並以0.263N的TMAH(Moses Lake的AD-10)為顯影劑，即可將影像顯影出來。在這些製程條件下，可以解析出80nm線在一245nm節距(pitch)上。

光阻實施例2

將一三共聚合物，由40 mol% c1-TBE-MA、15 mol% NBHFA-MA及60 mol%的NLM所組成溶於PGMEA以配置成含有11%wt固含量之溶液，其中此PGMEA含有8wt% BNBS全氟辛烷磺酸酯(perfluorooctane sulfonate)及0.26wt% 2,6-二異丙基苯胺(2,6-diisopropyl aniline)。將所形成之溶液透過0.2 μm的濾材過濾。然後將此光阻配方旋轉塗佈在一8英吋之矽晶圓上，該矽晶圓已事先塗上82nm厚的底部反反光層(ARC)(Shipley公司的"AR19")。接著將此已塗上光阻之晶圓在130℃下烘烤60秒，再將其曝光位於一ASML步進機(0.75NA)上的氟化氪(ArF)(波長193nm)影像射線中。接著將已曝光之光阻在130℃下烘烤90秒。採用一單一噴灑混拌顯影製程，為時60秒並以0.263N的TMAH(Moses Lake的AD-

五、發明說明 (25)

10)為顯影劑，即可將影像顯影出來。在這些製程的條件下，可以解析出90nm群線(nested lines)在一1:1節距上。

光阻實施例3

將一共聚合物，由40 mol% c1-TBE-MA及60 mol%的NLM所組成，溶於PGMEA中以配置成含有13%wt固含量之溶液，其中此PGMEA含有5wt% 4-正丁氧基1-萘基四氫噻吩全氟辛烷磺酸酯(4-n-butoxy-1-naphtyltetrahydrothiophenium perfluorooctane sulfonate) 及0.2wt%1-第三丁基氧碳基2-苯基苯并咪唑(1-t-butykoxycarbonyl 2-henyl benzimidazole)。將所形成之溶液透過0.2μm的濾材過濾。然後將此光阻配方旋轉塗佈在一8英吋之矽晶圓上，該矽晶圓已事先塗上82nm厚的底部反反光層(ARC)(Shipley公司的"AR19")。接著將此已塗上光阻之晶圓在130℃下烘烤60秒，再將其曝光位於一ASML步進機(0.75NA)上的氟化氪(ArF)(波長193nm)影像射線中。接著將已曝光之光阻在130℃下烘烤90秒。採用一單一噴灑混拌顯影製程，為時60秒並以0.263N的TMAH(Moses Lake的AD-10)為顯影劑，即可將影像顯影出來。在這些製程條件下，可以解析出100nm線在一420nm節距(pitch)上。

光阻實施例4

取40 mol% c1-TBE-MA及60 mol%的NLM所組成之聚合物15wt%，與40mol%甲基丙烯酸甲基金剛烷基酯及60mol%的

五、發明說明（26）

NLM所組成之聚合物85wt%混合後，溶於具有95%之PGMEA及5% γ-丁內酯(γ-butyrolactone)之一混合溶劑中，然後再與8wt%4-正丁氧基1-萘基四氫噻吩全氟辛烷磺酸酯、0.26wt%2,6-二異丙烷基苯胺及5wt%碳基-第三丁氧甲基去氧膽酸酯(carbo-t-butoxymehtyl deoxycholate)混合，以配置成含有13%wt固含量之溶液。將所形成之溶液透過0.2μm的濾材過濾。然後將此所形成溶液旋轉塗佈在一8英吋之矽晶圓上，該矽晶圓已事先塗上82nm厚的底部反反光層(ARC)(Shipley公司的"AR19")。接著將此已塗上光阻之晶圓在130℃下烘烤60秒，再將其曝光位於一ASML步進機(0.75NA)上的氟化氪(ArF)(波長193nm)影像射線中。接著將已曝光之光阻在130℃下烘烤90秒。採用一單一噴灑混拌顯影製程，為時60秒並以0.263N的TMAH(Moses Lake的AD-10)為顯影劑，即可將影像顯影出來。在這些製程條件下，可以解析出80nm線在一245nm節距(pitch)上。

圖式簡單說明

無

四、中文發明摘要　(發明名稱：曝光後特性改善的193奈米光阻劑)

一種能夠以193奈米電磁波及/或其它可能的電磁波影像化並顯影形成顯影特徵改善及蝕刻阻抗改善的光阻結構之酸催化正型光阻組合物，此酸催化正型光阻組合物係使用含有一影像聚合物成份(imaging polymer component)之光阻組合物，此影像聚合物成份包含一具有一單體單元(monomeric unit)之一酸敏感聚合物(acid-sensitive polymer)，此單體單元有一具遠端酸不安定部分體(remote acid labile moiety)之懸垂基(pendant group)。

五、英文發明摘要　(發明名稱：193NM RESIST WITH IMPROVED POST-EXPOSURE PROPERTIES)

Acid-catalyzed positive resist compositions which are imageable with 193nm radiation and/or possibly other radiation and are developable to form resist structures of improved development characteristics and improved etch resistance are enabled by the use of resist compositions containing imaging polymer component comprising an acid-sensitive polymer having a monomeric unit with

四、中文發明摘要　（發明名稱：曝光後特性改善的193奈米光阻劑）

五、英文發明摘要　（發明名稱：193NM RESIST WITH IMPROVED POST-EXPOSURE PROPERTIES）

a pendant group containing a remote acid labile moiety.

六、指定代表圖

（一）、本案代表圖為：無

（二）、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：無

公告本

94年1月21日修(更)正替換頁

I249080

申請日期：P2.P.5	IPC分類
申請案號：92124580	G03F 7/039

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	曝光後特性改善的193奈米光阻劑
	英文	193NM RESIST WITH IMPROVED POST-EXPOSURE PROPERTIES
二、發明人(共5人)	姓名(中文)	1.寇嘉斯特，馬默德 M. 2.陳 光榮 3.法拉那西，普許卡拉 拉歐
	姓名(英文)	1.KHOJASTEH, Mahmoud M. 2.CHEN, Kuang-Jung 3.VARANASI, Pushkara Rao
	國籍(中英文)	1.美國US 2.美國US 3.印度 IN
	住居所(中文)	1.美國紐約州12601普吉西市馬吉內里巷5號 2.美國紐約州12603普吉西市潘內沙路19號 3.美國紐約州12603普吉西市霧脊園24號
	住居所(英文)	1.5 Marcinelli Court, Poughkeepsie, NY 12601 USA 2.19 Panessa Drive, Poughkeepsie, NY 12603 USA 3.24 Misty Ridge Circle, Poughkeepsie, NY 12603 USA
三、申請人(共1人)	名稱或姓名(中文)	1.萬國商業機器公司
	名稱或姓名(英文)	1.INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION
	國籍(中英文)	1.美國 US
	住居所(營業所)(中文)	1.美國紐約州10504亞芒克市新奧爾察德路 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所(營業所)(英文)	1.New Orchard Road, Armonk, NY 10504, USA
	代表人(中文)	1.傑羅 羅森梭
	代表人(英文)	1.Gerald Rosenthal

4IBM0375TW.ptd

六、申請專利範圍

1. 一種用於193 nm平版印刷(lithography)製程的光阻組合物，包含(a)一影像聚合物成分(imaging polymer component)，及(b)一電磁波敏感的酸產生劑(radiation sensitive acid generator)，該影像聚合物成分包含具數個單體單元之一酸敏感聚合物(acid-sensitive polymer)，該數個單體單元有一懸垂基(group pendant)懸垂於該數個單體單元的一聚合部分，其中該聚合部分形成了該酸敏感聚合物之一主架(backbone)的一部分，該懸垂基則包含一遠端酸不安定部分體(remote acid labile moiety)，藉一非酸不安定間隔物部分體(non-acid labile spacer moiety)與該聚合部分隔開，其中每個該單體單元的聚合部分為一伸乙基主架部份體，且其中該影像聚合物成分係實質上不含芳香基部分體。

2. 如申請專利範圍第1項所述之組合物，其中該間隔物族群(spacer group)包含至少四個原子是選自碳及氧所組成之群組。

3. 如申請專利範圍第2項所述之組合物，其中該間隔物為包含有至少三個碳原子的一亞烴基(alkylene)間隔物。

4. 如申請專利範圍第2項所述之組合物，其中該間隔物族群包含一亞烴基酯(alkylene ester)。

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第4項所述之組合物，其中該亞烴基酯包含具一到三個碳原子之一亞烴基部份體。

6. 如申請專利範圍第1項所述之組合物，其中該酸不安定部分體是獨立地(independently)選自第三級烷基酯(tertiary alkyl esters)、環烷酯(cycloalkyl esters)、縮酮(ketals)、乙縮醛(acetals)及其組合所組成之群組。

7. 如申請專利範圍第6項所述之組合物，其中該酸不安定部分體是獨立地選自第三丁酯(t-butyl ester)、甲基環己酯(methyl cyclohexyl ester)、甲基金剛烷基酯(methyl adamantly ester)及其組合所組成之群組。

8. 如申請專利範圍第1項所述之組合物，其中該酸敏感聚合物進一步包含至少一單體單元是選自以下所組成之群組，(a)含酸不安定部分體之丙烯酸(acrylic)之單體單元，除了抑制該光阻於水性鹼液(aqueous alkaline solutions)中之溶解度的一遠端酸不安定部分體外，(b)含極性(polar)部分體之丙烯酸之單體單元，該極性部分體係促進該光阻於水性鹼液中之溶解度，及(c)含無懸垂部分體或非極性及非酸不安定性之懸垂部分體之丙烯酸之單體單元。

六、申請專利範圍

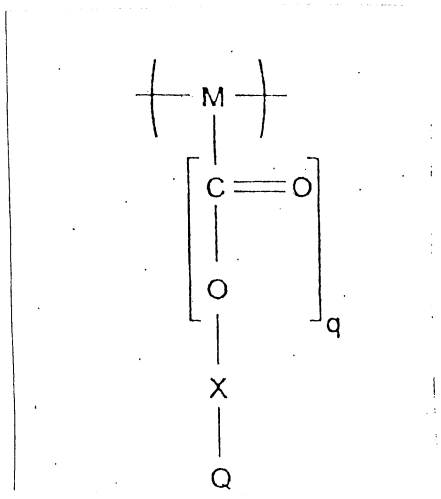
9. 如申請專利範圍第1項所述之組合物，其中該酸敏感聚合物包含至少約10% 莫耳百分比(mole%)的含遠端酸不安定部分體之單體單元。

10. 如申請專利範圍第1項所述之組合物，其中該影像聚合物成分進一步包含不具遠端酸不安定部分體之一額外的酸敏感聚合物。

11. 如申請專利範圍第10項所述之組合物，其中該影像聚合物成分包含至少10wt%之具遠端酸不安定部分體之酸敏感聚合物。

12. 如申請專利範圍第1項所述之組合物，其中該光阻組合物包含以該影像聚合物的重量為分母至少約0.5 wt%之該電磁波敏感的酸產生劑。

13. 如申請專利範圍第1項所述之組合物，其中該具遠端酸敏感部分體之單體單元有如下之結構:



六、申請專利範圍

其中:

(i)X是一亞烯烴或一亞烯烴醚(alkylene ether),

(ii)M是一伸乙基(ethylenic)為主架部分體,

(iii)q等於0或1,及

(iv)Q為含一遠端酸不安定部分體之一族群(group)。

14.一種方法,供在基材上形成圖案化的材料結構,該材料選自半導體、陶瓷及金屬組成之群組,該方法包含:

(A) 以一層該材料作為一基材;

(B) 應用一光阻組合物在該基材上形成一光阻層,該光阻組合物包含(a)一影像聚合物成分,及(b)一電磁波敏感的酸產生劑,該影像聚合物成分包含具數個單體單元之一酸敏感聚合物,該數個單體單元有一懸垂基懸垂於該數個單體單元的一聚合部分,,該懸垂基則包含一遠端酸不安定部分體,其中每個該單體單元的聚合部分為一伸乙基主架部份體,且其中該影像聚合物成分係實質上不含芳香基部分體;

(C) 將該基材依圖案曝光於193 nm電磁波中,使該光阻層曝露在該電磁波之區域之酸產生劑產生酸;

(D) 將該基材與一水相鹼性顯影劑溶液接觸,使該光阻層曝光之該區域選擇性地被該顯影劑溶解而露出一圖案化的光阻結構;及

六、申請專利範圍

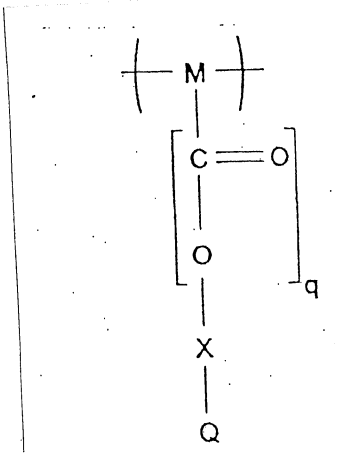
(E) 通過在該光阻結構樣式之間隔(spaces)蝕刻該材料層，使該光阻結構圖案移轉到該材料層。

15. 如申請專利範圍第14項所述之方法，其中該蝕刻包含反應性離子蝕刻(reactive ion etching)。

16. 如申請專利範圍第14項所述之方法，其中在該材料層及該光阻層之間至少提供一中間層(intermediate layer)，而且步驟(E)包含蝕刻通過該中間層。

17. 如申請專利範圍第14項所述之方法，其中在步驟(C)和(D)之間該基材應被烘烤。

18. 如申請專利範圍第14項所述之方法，其中該具遠端酸敏感部分體之單體單元有如下之結構:



六、申請專利範圍

其中：

(i)X是一亞烯烴或一亞烯烴醚(alkylene ether)，

(ii)M是一伸乙基(ethylenic)為主架部分體，

(iii)q等於0或1，及

(iv)Q為含一遠端酸不安定部分體之一族群。

19. 如申請專利範圍第14項所述之方法，其中該影像聚合物成分進一步包含不具遠端酸不安定部分體之一額外的酸敏感聚合物。

20. 如申請專利範圍第19項所述之方法，其中該影像聚合物成分包含至少10wt%之具遠端酸不安定部分體之酸敏感聚合物。