申請日期	89.2.1
案號	89103557
類別	G03F 7/22 (2006.01)

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	用於形成可改良抗後曝光延遲效應之光阻劑圖案的方法
	英文	PROCESS FOR FORMING A PHOTORESIST PATTERN IMPROVING RESISTANCE TO POST EXPOSURE DELAY EFFECT
二、發明 創作 人	姓名	1.鄭載昌 2.金珍秀 3.金亨基
	國籍	1.2.3.韓國
	住、居所	1.韓國京畿道利川市大月面巳洞里現代電子社員公寓 107-1304 2.韓國大田廣域市儒城區弓洞 397-7 3.韓國京畿道安城市陽城面筆山里 75-2
三、申請人	姓名（名稱）	現代電子產業股份有限公司
	國籍	韓國
	住、居所（事務所）	韓國京畿道利川市夫鉢邑牙美里山 136 之 1
	代表人姓名	鄭東洙

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

裝 訂 線

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

國（地區）	申請專利，申請日期：	案號：	
韓	1999.04.08.	KR 99-12383	，□有 ☑無主張優先權

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 1 ）

本發明之領域

本發明是關於一種在半導體裝置的製造中形成光阻劑圖案的方法。更特別是，本發明係關於一種用於形成微細光阻劑圖案的方法，其藉由於半導體基板上塗覆光阻劑組成物時，控制光阻劑組成物之溫度以改良圖案對"後曝光延遲效應"的阻抗力。

本發明之背景

在形成半導體裝置的微影方法中，解析度係取決於光源的波長-波長愈短，則可形成的圖案愈微細。

近來，爲了在使用於製備半導體裝置之微影方法中的微細成像方法中，達到高的靈敏度，已研究與深紫外光源使用的化學放大型光阻劑（"DUV 光阻劑"）。此類光阻劑係藉混合一光酸產生劑和具有酸不安定基的母質樹脂聚合物來製備以形成可塗佈在基板上，例如矽晶圓上的光阻劑組成物。

根據此類光阻劑之反應機構，當經由光源照光時，該光酸產生劑會產生酸，並且樹脂的主鏈或分支鏈和所產生的酸反應以分解或交聯。該樹脂的極性改變，引起在顯影溶液中曝光部分和未曝光部分之間的溶解度差異，而形成預定圖案。

一般而言，可接受的光阻劑（在本文中有時縮寫爲"PR"），必須滿足像是優良的抗蝕刻性、耐熱性、和黏著性的各種要求，且更佳地，應具有在 2.38wt%四甲基氫氧

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（二）

化銨（TMAH）之水溶液中顯影的能力。然而，要合成能滿足所有這些要求的聚合物是非常困難的。例如，可以容易地合成具有聚丙烯酸酯主鏈的聚合物，但是其具有不良的抗蝕刻性，並在顯影過程中有困難。爲了確保抗蝕刻性，考慮在 PR 聚合物的主鏈中增加一脂環族單元。然而，在這個例子中，在製造半導體的方法中產生另一個實際問題。亦即，經由光阻劑曝光所產生的酸可能和周圍的胺化合物反應，並因此降低了在曝光和後曝光烘烤（“後曝光延遲效應”）之間的持續時間。因此，所產生的圖案可能變形，或者所形成的圖案可能有 T 形（即圖案的”T-頂(T-topping)”）。在製造環境中，應儘量減少胺的濃度，因爲當周圍的胺濃度高於 30ppb 時，這些現象變得更嚴重。

爲了克服這些現象，在習知技術中描述過一些方法；例如，(1)將胺加至 PR 組成物中，(2)將”新鮮(sweet)”光酸產生劑加到 PR 組成物中(參見 Frank Houlihan et al., Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.11，No.3，1998，419-430)，和(3)改良 PR 樹脂本身(參見 J. Byers et al., Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.11, No.3，1998，465－474)。然而，這些方法需要額外的方法以控制周圍中的胺濃度，因爲其僅當周圍中的胺濃度小於 5 ppb 時有效，因此造成高製造成本。

本發明之概要

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（ㄣ）

本發明的目的是爲了克服上述的缺點，並且提供一種在半導體裝置的製造中形成微細光阻劑圖案的方法。本發明的方法藉由於半導體基板上塗覆光阻劑組成物時，控制光阻劑組成物之溫度以改良圖案對"後曝光延遲效應"的阻抗力。

圖式簡單說明

圖 1 顯示在比較例 1 中得到的光阻劑圖案。

圖 2 顯示從本發明的具體實施例中得到的光阻劑圖案。

本發明之細節說明

用於形成光阻劑圖案的一般方法，其包含下列步驟（a）在較佳爲以矽製成之晶圓上塗佈一光阻劑組成物，（b）利用曝光器，將經塗佈之晶圓對圖案光線曝光，且（c）將經曝光晶圓顯影。在本發明中，當光阻劑組成物塗佈在晶片上時，提高該光阻劑組成物的溫度高於室溫。

用於形成光阻層的光阻劑組成物，在塗佈前通常保持在室溫，即 20℃到 25℃。然而，根據本發明，例如，藉由在輸送組成物到旋轉塗覆機之噴嘴之期間的管線內（in-line）加熱器，將該光阻劑組成物加熱到 30℃-80℃，然後旋轉塗覆在晶圓上以增強其抗後曝光延遲效應。

爲了利用上面的方法來形成光阻劑圖案，經加熱的光阻劑被旋轉塗覆在矽晶圓上，並且"軟烘烤"，即在約 150

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（ 5 ）

，並因此被塗佈在更緊密之堆積結構中，藉此在塗佈層之分子間產生很少或沒有間隙，並即使有後曝光延遲，也提供良好的光阻劑圖案。

較佳具體實施例之詳述

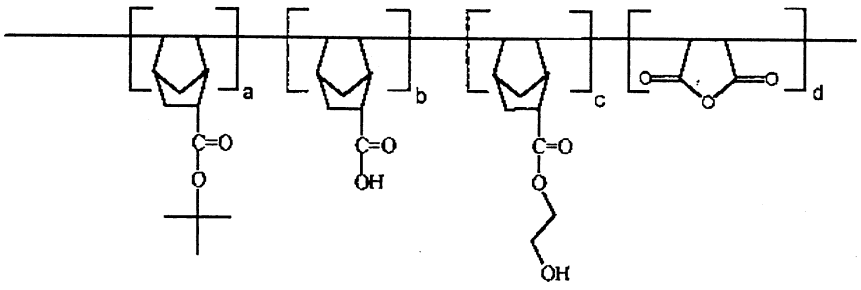
本發明將參考下面的實施例作更詳細的說明，但應瞭解，本發明並不被該等實施例所限制。

在所有下列的實施例中，周圍胺類的濃度保持在35ppb。

比較例 1

將（i）只包含脂環族單元之下列化學式 1 的樹脂（1g），以及（ii）光酸產生劑三苯基銃三氟甲烷磺酸鹽(0.012g），溶解於（iii）丙二醇甲醚醋酯（7g），來得到光阻劑組成物。

＜化學式 1＞



其中 a、b、c 和 d，各自代表每個共單體之相對數量。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS)A4 規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（ b ）

在室溫下（23℃），將光阻劑組成物旋轉塗覆於以六甲基二矽氨烷（HMDS）預處理的晶圓上，並且在 150℃下烘烤 90 秒。在烘烤過後，使用 ArF 雷射曝光器，將 20 個晶粒進行曝光，對於個別連續的晶粒增加 1mJ/cm^2 的曝光能量，其係從 10mJ/cm^2 到 29mJ/cm^2。在 10 分鐘的延遲之後，在 140℃下、再烘烤該晶粒 90 秒。

當完成烘烤後，在 2.38wt%的四甲基氫氧化銨（TMAH）水溶液中顯影晶圓。所產生的圖案被變形或呈現 T-頂，例如圖 1 所示，因爲經由曝光所產生的酸，被環境中存在的胺類移去了。

比較例 2

重複根據比較例 1 的步驟，但在旋轉塗覆期間，該光阻劑組成物的溫度被提高到 82℃來取代室溫。結果，因爲在 82℃下，PR 組成物中溶劑的快速揮發，使得在該塗佈的 PR 層所形成的圖案中，產生針形的缺陷。

發明實例

將（i）只包含脂環族單元之上述化學式 1 的樹脂（1g），以及（ii）光酸產生劑三苯基銕三氟甲烷磺酸鹽（0.012g），溶解於（iii）丙二醇甲醚醋酸酯（7g），來得到光阻劑組成物。

將該光阻劑組成物旋轉塗覆於以 HMDS 預處理的晶圓上，在當其到達噴嘴之前，將該組成物的溫度分別提高到

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（ 7 ）

40℃和 50℃。然後在 150℃下，烘烤該塗佈的晶片 90 秒。在烘烤過後，使用 ArF 雷射曝光器，將 20 個晶粒進行曝光，對於個別連續的晶粒增加 1mJ/cm^2 的曝光能量，其係從 10mJ/cm^2 到 29mJ/cm^2。在 10 分鐘以及 20 分鐘的延遲後，然後在 140℃下、再烘烤該晶粒 90 秒。

當完成烘烤後，在 2.38wt%TMAH 水溶液中顯影，而得到滿意的 0.15 和 0.13 μm 的 L/S 圖案，如圖 2 所示。

這些結果間接確定了：由本發明所產生的 PR 聚合物分子之形狀，爲剛性桿、橢圓或螺旋形，因爲這些形狀和對後曝光延遲效應穩定的良好微影圖案有關。經由加熱該 PR 組成物，該 PR 聚合物分子呈現一形狀以當塗佈如 PR 層時，降低該 PR 聚合物分子之間的間隙，因而防止胺類滲入該塗佈 PR 層。

此外，因爲只藉由提高了在塗佈期間該 PR 組成物的溫度，就可得到優良的 PR 圖案，本發明降低了微影方法的成本。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　　）

用於形成可改良抗後曝光延遲效應之光阻劑圖案的方法

本發明是關於一種形成可改良後曝光延遲之有害效應之阻抗力之光阻劑圖案的方法。特別是，關於一種用於形成光阻劑圖案的改良方法，其包含下列步驟:（a）在晶圓上塗佈一光阻劑組成物，（b）利用曝光器，將該塗佈晶片對圖案光線曝光，並且（c）將該曝光晶圓顯影；其特點包括：當光阻劑塗佈在晶圓上時，提高該光阻劑的溫度高於室溫。

英文發明摘要（發明之名稱：　　）

PROCESS FOR FORMING A PHOTORESIST PATTERN IMPROVING RESISTANCE TO POST EXPOSURE DELAY EFFECT

The present invention relates to a process for forming a photoresist pattern which improves its resistance to the harmful effects of post exposure delay. More specifically, it relates to an improved process for forming a photoresist pattern comprising the steps of (a) coating a photoresist composition on a wafer, (b) exposing the coated wafer to patterned light by employing an exposer, and (c) developing the exposed wafer, wherein the improvement comprises raising the temperature of the photoresist to above room temperature when it is coated on the wafer.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（4）

℃下加熱約 90 秒。然後，使用具 ArF、KrF、E-束、EUV 或 X-射線輻射的曝光設備，以 1 到 30mJ/cm^2 的光能量將光阻劑進行曝光；並然後在約 100℃到 200℃的溫度下進行"後烘烤"約 1 到 5 分鐘。然後，在鹼性顯影溶液，例如 2.38wt%或 2.5wt%的 TMAH（四甲基氫氧化銨）水溶液中將晶圓顯影，以得到較佳爲 0.15μm 或更小的微細圖案。

本發明人發現，本發明的實行，可能改變欲塗佈之光阻劑組成物中，光阻劑聚合物分子的三維結構以產生對後曝光延遲效應具有優良穩定性的經塗佈光阻層。

一般而言，當含脂環族單元的光阻劑樹脂被塗佈在晶圓基板上以形成半導體裝置的光阻層時，在分子之間有許多間隙（gaps）。這些間隙使得經由光阻層曝光所產生的酸容易排出，並且也允許該光阻層被胺類滲透並與之反應，並因此移去該所產生的酸。如果後曝光延遲效應發生，因爲所產生的酸被滲透到光阻層的周圍胺類中和了，則不可能形成微細圖案。結果，當光阻層被後烘烤時，即在顯影之前爲了擴散酸而於高溫烘烤時，不能藉由酸的蒸發而完成化學放大。

上面問題可以根據本發明來解決，其經由在基板上，塗佈一層加熱的光阻劑組成物，藉此在聚合物分子之間，形成具有減少間隙數目之塗佈 PR 層。當光阻劑組成物在旋轉塗覆期間被加熱時，因爲在被加熱的光阻劑組成物中之聚合物分子形成爲剛性桿、橢圓或螺旋形，咸信在上述聚合物分子之間的間隙被減少了。這些形狀彼此平行定向

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210×297 公釐）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線

六、申請專利範圍

1.一種用於形成光阻劑圖案之方法，其包含下列步驟:（a）旋轉塗佈一被加熱到 30℃到 80℃的光阻劑組成物到晶圓上，（b）利用曝光器，將經塗佈之晶圓曝光，並且（c）將經曝光之晶圓顯影。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該光阻劑組成物的溫度在塗佈前保持在 20℃到 25℃。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在輸送光阻劑組成物到用於旋轉塗佈該組成物在晶圓上的噴嘴期間，經由加熱器加熱光阻劑組成物到 30℃-80℃。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括在步驟（b）之前和/或之後的烘烤步驟。

5.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該烘烤步驟是在 100℃到 200℃的溫度下完成。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該曝光步驟（b）是由使用 ArF、KrF、E-束、X-射線、離子束、EUV 或 DUV 光源以進行。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟（b）是藉由以 1 到 30mJ/cm^2 的曝光能量以輻射該塗佈的晶圓而進行的。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該顯影步驟是藉由使用鹼性顯影溶液以進行。

9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該鹼性顯影溶液爲 2.38wt%或 2.5wt%TMAH（四甲基氫氧化銨）水溶液。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格(210 × 297 公釐)

六、申請專利範圍

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該光阻劑組成物包括只含有脂環族單元的聚合物。

11.一種由根據申請專利範圍第 1 項之方法所製造之半導體元件。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210 × 297 公釐）