

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/038 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410095699.0

[45] 授权公告日 2009年7月22日

[11] 授权公告号 CN 100517067C

[22] 申请日 2004.11.22

[21] 申请号 200410095699.0

[30] 优先权

[32] 2003.11.20 [33] KR [31] 82701/03

[73] 专利权人 海力士半导体有限公司

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 郑儼昌

[56] 参考文献

CN1385757A 2002.12.18

US5650261A 1997.7.22

JP2003-177543A 2003.6.27

审查员 戴 翀

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

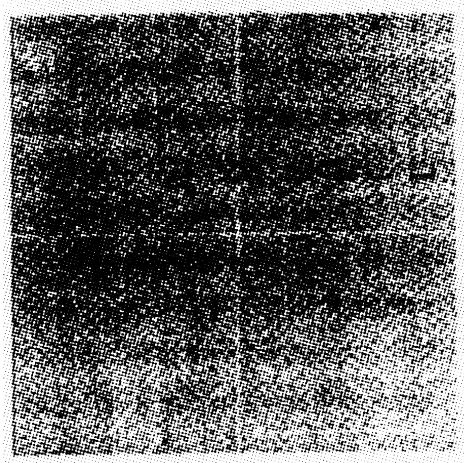
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

[54] 发明名称

有机抗反射涂覆组合物及用其形成光阻图案的方法

[57] 摘要

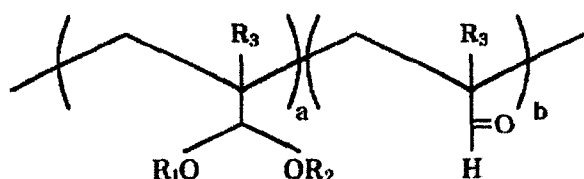
本发明揭示一种有机抗反射涂覆组合物及一种用其形成光阻图案以改良该图案在光阻材料超细图案形成过程中均匀性的方法。该有机抗反射涂覆组合物可避免光阻图案形成过程期间，在待曝光部分中，因光阻膜所含光酸产生剂的曝光而产生的过量酸，从而抑制该酸扩散至其它未曝光部分，以避免引起光阻图案破坏或收缩。



1. 一种与光刻胶配合使用的底部有机抗反射涂覆组合物，其包含光吸收剂、交联剂、热酸产生剂及有机溶剂，其改良在于包含光碱产生剂，该光碱产生剂在接收来自具有用于图案化过程的恒定波长的光源的光时放出碱，

其中该交联剂是具有由下式 2 表示结构的聚合物：

[式 2]

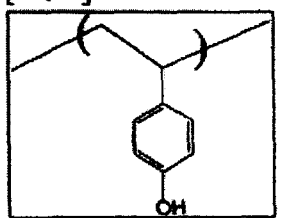


其中，各个 R_1 及 R_2 代表具有支链或直链的取代 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基或烯丙基； R_3 代表氢或甲基；且各个 a 及 b 代表 0.1 至 0.9 的各个单体摩尔比。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其中，该光碱产生剂为甲酰苯胺。

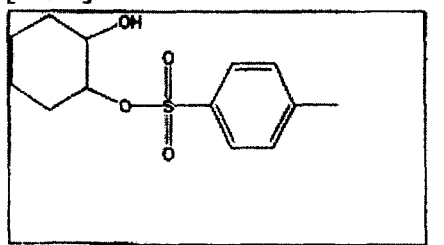
3. 如权利要求 1 所述的组合物，其中，该光吸收剂是具有由下式 1 表示结构的聚合物：

[式 1]



4. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中，该热酸产生剂是具有由下式 3 表示结构的化合物

[式 3]



5. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中，该有机溶剂是选自 3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、环己酮或丙二醇甲醚乙酸酯的任一种溶剂。

6. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中, 该交联剂的量相对于该光吸收剂的量为 50~400 重量%。

7. 如权利要求 4 所述的组合物, 其中, 该热酸产生剂的量相对于该光吸收剂的量为 10~200 重量%。

8. 如权利要求 5 所述的组合物, 其中, 该有机溶剂的量相对于该交联剂与该光吸收剂的总量为 1,000~10,000 重量%。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中, 该光碱产生剂的量相对于该光吸收剂的量为 10~200 重量%。

10. 一种用以形成光阻图案的方法, 其包含以下步骤:

(a) 将权利要求 1 或 2 所述的有机抗反射涂覆组合物涂覆于待蚀刻的层上;

(b) 使该获自(a)步骤的材料进行烘焙处理以形成交联键, 继而形成有机抗反射涂层; 及

(c) 将光阻材料涂覆于所形成的有机抗反射涂层的顶部, 进行曝光且使该涂层显影以产生光阻图案。

11. 如权利要求 10 所述的方法, 其中, 该烘焙处理是在 150 至 300°C 进行 1~5 分钟。

12. 如权利要求 10 所述的方法, 其在该曝光步骤之前或之后进一步包含另外的烘焙处理过程。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其中, 该烘焙处理过程是在 70 至 200°C 进行。

14. 如权利要求 10 所述的方法, 其中, 该方法用于超细图案形成过程, 该过程使用 F₂、ArF、KrF、包括 EUV 的 DUV、电子束、X 光或离子束。

有机抗反射涂覆组合物及其 形成光阻图案的方法

技术领域

本发明涉及一种有机抗反射涂覆组合物及一种用其形成光阻图案以改良该图案在光阻材料超细图案形成过程中的均匀性的方法，更详细地说，涉及一种有机抗反射涂覆组合物，其在光阻图案形成过程期间能藉由曝光来预防待曝光部分中由光阻膜所含光酸产生剂引起的过量酸的产生，从而阻止该酸扩散至其它未曝光部分，以避免引起光阻图案破坏或结缩；及一种用其形成光阻图案的方法。

背景技术

近年来，在半导体生产过程中，由于半导体的高集成及微细组件的形成，一种有可能提供高光敏性及超细图案的化学放大光阻材料成为焦点而引人关注，且对酸敏感的具有特定结构的特定聚合物与另外的光酸产生剂的组合，用以生产该光阻材料的组合物而引人关注。

该化学放大光阻材料具有如下的功能机制，例如，就正光阻材料而言，当该光阻材料接收来自光源的光时，该光阻材料中的光酸产生剂在待曝光部分产生酸，且所产生的酸在曝光后，在进一步烘焙处理过程期间，与聚合物反应，藉此导致该聚合物在曝光部分附近分解。接着，将曝光部分中包含的该已分解的聚合物的光阻材料溶解于显影液中，然后去除。另外，由于未曝光部分中未产生酸，该聚合物不分解以允许光阻材料得以残留，藉此有可能产生所要求的光阻图案。

然而，上述光阻图案形成过程(下文简称为“图案化方法”)具有的问题是，即曝光部分中所产生的酸，在曝光过程期间及/或曝光后的延迟过程(下文称作“延时过程”)期间，扩散至其它未曝光部分，因此，导致未曝光部分(下文称作“未曝光部分”)中存在的光阻图案的损坏。详细地说，残留在未曝光部分中的光阻材料之间的具有较宽间隔的区域(所谓“周边区域”)中，

取决于被拉伸的曝光部分所产生的过量酸。因此，通常导致光阻图案的收缩。

因此，迫切需要一种改良技术来保护光阻材料免受损坏及/或由扩散至未曝光部分的酸所引起的光阻图案收缩。详细地说，用以预防该扩散至未曝光部分的酸扩散现象的已知方法，使用了化学放大光阻组合物以及作为添加剂有可能与曝光过程期间所产生的酸化合的弱碱性胺或酰胺化合物。

然而，因为该类胺或酰胺化合物在小于 250nm 的超短波长区域(例如 KrF(248nm)或 ArF(193nm)的波长)中具有高吸光率，所以，该类化合物具有降低光阻组合物的敏感性的缺点。因此，仍需要开发出用以抑制由扩散至未曝光部分的酸所引起的光阻图案收缩而不会降低光阻组合物敏感性的技术。

同时，为了预防因来自底部膜层的反射光及衍射光而出现的光阻图案损坏，故在光阻膜与底部膜层之间引入抗反射涂层。近几年来，通常应用有机抗反射涂层，其由含有光吸收剂、交联剂、热酸产生剂及有机溶剂的组合物产生。

简言之，上述交联剂及热酸产生剂在该类有机抗反射涂覆组合物中形成交联键，藉此使所得有机抗反射涂层不会被光阻溶剂溶解，而在光阻膜与底部膜层之间良好地形成。由于该有机抗反射涂层包含光阻图案形成过程中所用的典型光源的较高吸光率的光吸收剂，故其可保护光阻图案免受来自底部膜层的反射光及衍射光的损坏，藉此改良图案的均匀性。

然而，本发明者发现，上述该类有机抗反射涂层的引入，仅预防来自底部膜层的反射光及衍射光所引起的光阻图案的损坏，而根本无法实现对扩散至未曝光部分的酸所引起的另一光阻图案损坏的抑制作用。

本发明考虑到先前技术存在的问题，本发明的目的是提供一种新颖的有机抗反射涂覆组合物，其可有效避免或预防由扩散至未曝光部分的酸所引起的光阻图案收缩而不会降低光阻膜的敏感性；及用其形成光阻图案的方法。

为了达到以上目的，本发明提供包含光吸收剂、交联剂、热酸产生剂及有机溶剂且另外包含光碱产生剂的有机抗反射涂覆组合物。

换言之，除了由光吸收剂、交联剂、热酸产生剂及有机溶剂组成的已知有机抗反射组合物以外，本发明的有机抗反射涂覆组合物还进一步包含

特定的光碱产生剂，该光碱产生剂在接收来自于具有可用于图案化过程的恒定波长的光源的光时可放出碱。本发明的组合物可用该光碱产生剂所产生的碱来中和，以避免由扩散至未曝光部分的酸所引起的光阻图案损坏及收缩现象。详言之，在将以上有机抗反射涂覆组合物用以形成光阻图案时，即使在周边区域中因待曝光部分增大而产生过量酸，该组合物仍可以大部分中和过量产生的酸来产生碱，藉此完全预防周边区域中的光阻图案收缩。

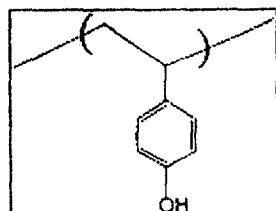
此外，本发明虽未将替代材料添加于光阻组合物中，但由引入光阻膜的底部膜层中的有机抗反射涂覆组合物来改良酸扩散所引起的光阻图案收缩，藉此其可达到上述作用而不会降低任何光阻膜的光敏感性。

就本发明的该有机抗反射涂覆组合物而言，光碱产生剂可由任一已知此项技术领域者来选择，然而，当使用具有 193nm ArF 波长的光源时，该光碱产生剂优选包含甲酰苯胺。通过将甲酰苯胺用作光碱产生剂，其在使用 193nm ArF 光源的光阻超细图案形成过程中，可有效抑制由扩散至未曝光部分的酸所引起的光阻图案的损坏或收缩。

另外，根据本发明的有机抗反射涂覆组合物，通常包括用作光吸收剂的已知材料，本发明人显然可视图案化过程所用的光源种类来选择及使用具有较高吸光率的已知材料。

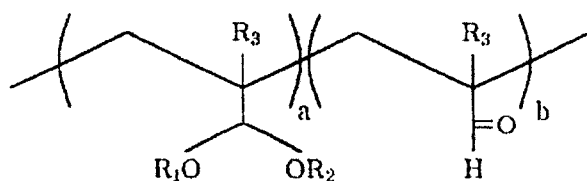
特别是，在使用 193nm ArF 作为光源的超细图案形成过程中，该组合物可包含具有如式 1 结构的聚乙烯基苯酚作为光吸收剂。在本申请案申请以前，该作为光吸收剂的聚合物(下文称作“光吸收聚合物”)已广泛用于先前技术中，其可由技术熟练者，用已知用以制备聚合物的已知方法来制备。

[式 1]



此外，上述作为交联剂的聚合物(下文称作“交联聚合物”)可包含通常在已知的有机抗反射涂覆组合物中作为交联剂的材料，其尤其优选包括具有下式 2 结构的聚合物。

[式 2]

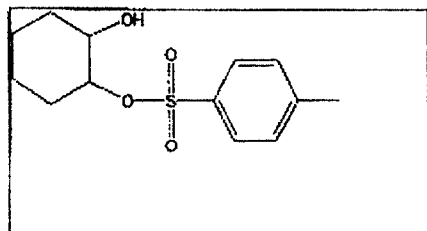


其中,各个 R_1 及 R_2 代表具有支链或直链的取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基或烯丙基;
 R_3 代表氢或甲基; 且 a 及 b 代表 0.1 至 0.9 的各个单体摩尔比。

以上聚合物先前也在使用 193nm ArF 光源的超细图案化过程中用作交联剂且其制备方法已为已知此项技术领域者所熟知。

就本发明的有机抗反射涂覆组合物而言, 以上引入的热酸产生剂优选包含具有下式 3 结构的对甲苯磺酸 2-羟基己酯。

[式 3]



在有机抗反射涂覆组合物中该热酸产生剂是启动交联剂与光吸收剂之间发生的交联反应的催化剂, 且在将含有该热酸产生剂的有机抗反射涂层涂覆于晶片上后, 在进行诸如烘焙处理过程的热过程时产生酸。结果是, 在所产生的酸存在下, 发生交联反应, 在有机抗反射涂层内形成交联键, 以产生不溶于所用的光阻材料溶剂中的有机抗反射涂层。

此外, 本发明的有机抗反射涂覆组合物进一步包含通常添加于有机抗反射涂覆组合物中的已知有机溶剂, 且优选任一选自 3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、环己酮、丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA) 的有机溶剂, 且更优选丙二醇甲基醚乙酸酯。

用于该有机抗反射涂覆组合物中的具有式 2 的交联聚合物的含量, 相对于具有式 1 的光吸收聚合物在该组合物中的量, 优选为 50 ~ 400 重量%。热酸产生剂量, 相对于光吸收聚合物在该组合物中的量为 10 ~ 200 重量%。

同样地，有机溶剂对于该组合物所含交联剂与光吸收聚合物总量，优选在1,000~10,000重量%范围内。

此外，光碱产生剂的量，相对于光吸收聚合物的量，优选为10~200重量%。若该光碱产生剂的量小于下限，则该组合物无法有效地中和在光阻材料的曝光部分附近产生、继而扩散至未曝光部分的酸，藉此无法充分地预防由酸扩散所引起的图案损坏。当该组合物含有超过200重量%的光碱产生剂时，其可产生过量碱，因该碱而引起图案损坏。

本发明的另一方面是提供一种用以形成光阻图案的方法，其包含以下步骤：(a) 将有机抗反射涂覆组合物涂覆于待蚀刻层的顶部；(b) 进行所得材料的烘焙过程以产生交联键，藉此形成有机抗反射涂层；(c) 将光阻材料涂覆于所形成的有机抗反射涂层的顶部，使该光阻材料曝光及显影以产生所要的光阻图案。

简言之，根据本发明的该图案化方法包含使用有机抗反射涂覆组合物来产生光阻图案，以致于其可消除以下困扰，例如在曝光部分附近产生、继而扩散至未曝光部分的酸所引起的光阻图案损坏及/或收缩，亦可预防因含有以上光吸收聚合物的有机抗反射涂层而产生的底部膜层反射所引起的图案损坏，藉此产生改良的垂直图案。

在本发明的图案化过程中，烘焙处理过程优选150~300℃进行1至5分钟。通过在以上条件下进行烘焙处理，热酸产生剂产生酸以在抗反射涂层中形成交联键，继而形成不溶于所用的光阻材料溶剂的抗反射涂层。

另外，本发明的图案化过程，在上述步骤的曝光过程之前或之后，进一步包含另外的烘焙处理过程以形成图案，其优选在70~200℃进行。

虽然，根据本发明的抗反射涂覆组合物及图案化过程，主要用于使用193nm ArF光源的超细图案形成过程，但其亦可用于其它使用KrF、包括EUV的DUV、电子束、X光或离子束的超细图案形成过程。

本发明的另一方面，提供一种由上述根据本发明的图案化过程所产生的半导体装置。

附图说明

图1表示现有技术所形成的光阻图案的照片，其说明其中所发生的图案收缩；且

图 2 表示通过使用包含光碱产生剂的根据本发明的有机抗反射涂覆组合物而形成的光阻图案的照片，其表明未发生图案收缩，而形成良好的垂直图案。

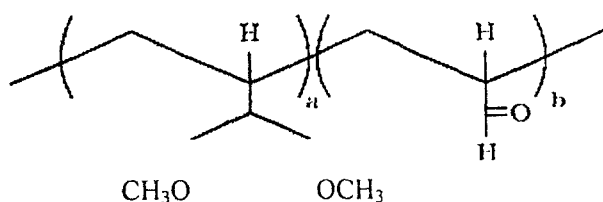
实施例

现参考下列实施例进一步详细描述本发明，该类实例仅具说明性且不得以任何方式限制本发明的范畴。

比较例 1 通过现有技术来制备有机抗反射涂覆组合物

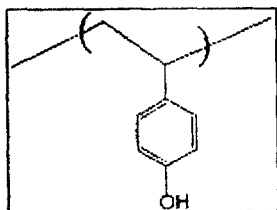
把 0.5g 由下式 4 所表示的交联聚合物、0.5g 由下式 1 所表示的作为光吸收剂的聚乙烯基苯酚及 0.085g 由下式 3 所表示的对甲苯磺酸 2-羟基己酯溶于 50g 丙二醇甲醚乙酸酯中，经具有 $0.2\mu\text{m}$ 微孔尺寸的微细过滤器过滤所得溶液，以制成已知的有机抗反射涂覆组合物。

[式 4]

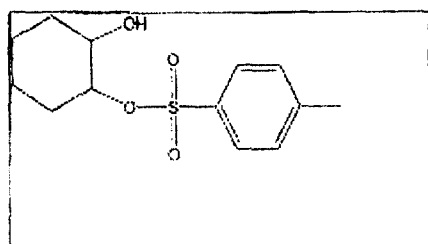


其中，各个 R_1 及 R_2 代表具有支链或直链的取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基或烯丙基； R_3 代表氢或甲基；且 a 及 b 代表 0.1 至 0.9 的各个单体摩尔比。

[式 1]



[式 3]



实施例1 由本发明来制备抗反射涂覆组合物

除了将0.1g 甲酰苯胺添加于比较例1所述的组分中以外, 以与比较例1相同的方式来制备本发明的有机抗反射涂覆组合物。

比较例2 由现有技术来形成光阻图案

将比较例1中的有机抗反射涂覆组合物以35nm厚度涂覆于硅晶片上, 继而在240°C进行烘焙过程, 历经90秒钟以形成交联键, 藉此获得已知的有机抗反射涂层。

此后, 将作为一种193nm感光剂的AR 1221 J(JSR制造)以0.2 μ m厚度涂覆于有机抗反射涂层形成的晶片上, 继而以130°C进行烘焙处理过程90秒钟。在烘焙处理过程进行后, 由ASML Co., Ltd.的ArF扫描仪(NA=0.75)进行曝光处理过程, 且继而进一步在130°C进行烘焙处理历经90秒钟。在烘焙处理过程完成后, 使烘焙产物用2.38重量%氢氧化四甲铵(TMAH)显影液进行显影, 以获得最终光阻图案。

图1说明由以上方法所形成的光阻图案。

实施例2 通过本发明来形成光阻图案

将实施例1中的有机抗反射涂覆组合物以35nm厚度涂覆于硅晶片上, 继而在240°C的烘焙处理过程历经90秒钟以形成交联键, 藉此获得所要的有机抗反射涂层。

此后, 将作为一种193nm感光剂的AR 1221 J(JSR制造)以0.2 μ m厚度涂覆于有机抗反射涂层形成的晶片上, 继而是于130°C进行烘焙处理90秒钟。在烘焙处理过程进行后, 用ASML Co., Ltd.的ArF扫描仪(NA=0.75)进行曝光处理过程, 继而进一步在130°C进行烘焙处理过程历经90秒钟。在烘焙处理过程完成后, 使烘焙产物用2.38重量%氢氧化四甲铵(TMAH)显影液进行显影, 以获得最终光阻图案。

图2说明通过以上方法所形成的光阻图案。

如图1及2所示, 本发明人观察到, 未曝光部分上的扩散酸在已知图案化过程下引起光阻图案收缩, 但该所用的形成光阻图案的方法, 可通过用于改良垂直光阻图案的光碱产生剂来中和扩散酸而不发生图案收缩。

如上所述, 根据本发明有可能解决, 例如由扩散至未曝光部分的过量

酸所引起的光阻图案损坏或结缩的问题。即使过量酸在具有较宽光阻图案间隔的周边区域中产生时，该酸亦可完全由碱中和以抑制由酸所引起的图案结缩，并保持光阻敏感性。

因此，有可能通过应用本发明的有机抗反射涂覆组合物来形成改良的垂直光阻图案，本发明藉此可显著地有助于改良半导体产生过程中的产率。

如上所述，本发明显然可以用多种方式改变。本发明人不认为该类变化偏离本发明的精神及范畴，且熟悉此项技术者显然明白所有该类修正应包括在以下权利要求的范畴中。

图像的缩编现象

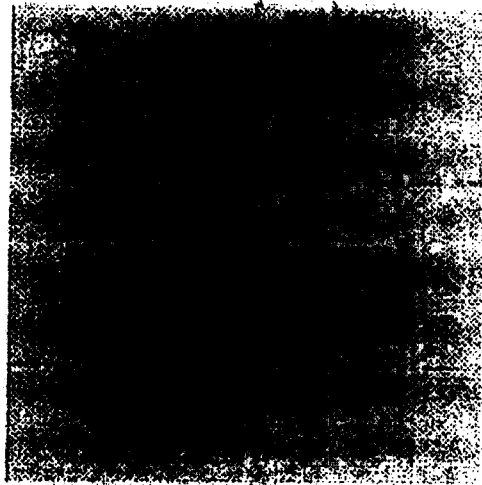


图 1

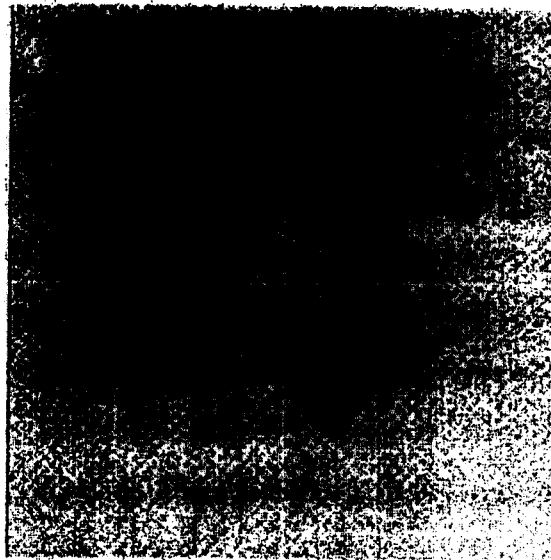


图 2