



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201024923 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：098131353

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 17 日

(51)Int. Cl.：

*G03F7/11 (2006.01)*

*G03F7/075 (2006.01)*

*C08L83/04 (2006.01)*

*C08K5/00 (2006.01)*

(30)優先權：2008/12/17

南韓

10-2008-0128625

(71)申請人：第一毛織股份有限公司 (南韓) CHEIL INDUSTRIES INC. (KR)

南韓

(72)發明人：高尚蘭 KOH, SANG RAN (KR)；金相均 KIM, SANG KYUN (KR)；林相學 LIM, SANG HAK (KR)；金美英 KIM, MI YOUNG (KR)；尹熙燦 YUN, HUI CHAN (KR)；金到賢 KIM, DO HYEON (KR)；魚東善 UH, DONG SEON (KR)；金鍾涉 KIM, JONG SEOB (KR)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 28 頁

(54)名稱

用於形成光阻底層膜且具有改善的儲存安定性之硬質光罩組成物

HARDMASK COMPOSITION WITH IMPROVED STORAGE STABILITY FOR FORMING RESIST UNDERLAYER FILM

(57)摘要

本發明揭露一種用於形成一光阻底層薄膜之硬質光罩組成物。該硬質光罩組成物包含有(A)一有機矽烷聚合物以及(B)至少一安定劑。該硬質光罩組成物在儲存期間係非常地穩定，並且由於其之優良的硬質光罩特性，而將可以允許一良好的圖案可以被轉移至一材料層。

光阻層
以碳為基礎之硬質光罩
以矽為基礎之硬質光罩
基材



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201024923 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：098131353

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 17 日

(51)Int. Cl.：

*G03F7/11 (2006.01)*

*G03F7/075 (2006.01)*

*C08L83/04 (2006.01)*

*C08K5/00 (2006.01)*

(30)優先權：2008/12/17

南韓

10-2008-0128625

(71)申請人：第一毛織股份有限公司 (南韓) CHEIL INDUSTRIES INC. (KR)

南韓

(72)發明人：高尚蘭 KOH, SANG RAN (KR)；金相均 KIM, SANG KYUN (KR)；林相學 LIM, SANG HAK (KR)；金美英 KIM, MI YOUNG (KR)；尹熙燦 YUN, HUI CHAN (KR)；金到賢 KIM, DO HYEON (KR)；魚東善 UH, DONG SEON (KR)；金鍾涉 KIM, JONG SEOB (KR)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 28 頁

(54)名稱

用於形成光阻底層膜且具有改善的儲存安定性之硬質光罩組成物

HARDMASK COMPOSITION WITH IMPROVED STORAGE STABILITY FOR FORMING RESIST UNDERLAYER FILM

(57)摘要

本發明揭露一種用於形成一光阻底層薄膜之硬質光罩組成物。該硬質光罩組成物包含有(A)一有機矽烷聚合物以及(B)至少一安定劑。該硬質光罩組成物在儲存期間係非常地穩定，並且由於其之優良的硬質光罩特性，而將可以允許一良好的圖案可以被轉移至一材料層。

光阻層
以碳為基礎之硬質光罩
以矽為基礎之硬質光罩
基材

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

#### 【技術領域】

本發明係與一種可以藉由旋轉塗敷作用來施加之硬質光罩組成物(在下文中也被稱為‘旋轉塗敷硬質光罩組成物’)、一種用於使用該硬質光罩組成物來產生一半導體積體電路裝置的方法，以及一使用該方法所生產之半導體積體電路有關。

### 【先前技術】

#### 【背景技藝】

隨著在半導體微電路中所使用的線路之寬度減小，由於該等圖案的闊高比特性，因而就更需要運用具有較小厚度之光阻。然而，太薄之光阻將難以在之後的圖案轉移製程(也就是蝕刻作用)中，進行作為一光罩的角色。這是指，因為該較薄的光阻易於在蝕刻作用期間磨損，因而一底層基材就無法被蝕刻至一所需的深度。

為了解決這些問題，目前已經導入硬質光罩製程。硬質光罩係為以高蝕刻選擇性為特性之材料。典型的硬質光罩係具有二個層次。明確地說，以碳為基礎之硬質光罩與以矽為基礎之硬質光罩係依序地被形成在一基材上，而一光阻則係被塗覆於該以矽為基礎的硬質光罩上(參見第 1 圖)。雖然該光阻的厚度非常小，但是因為以矽為基礎之硬質光罩相對於光阻比起相對於基材，係具有較高的蝕刻選擇性，該較薄光阻的圖案可以被輕易地轉移至以矽為基礎

的硬質光罩上。以碳為基礎之硬質光罩的蝕刻作用，係使用該經圖案化之以矽為基礎的硬質光罩作為一光罩來進行，而將圖案轉移至該以碳為基礎的硬質光罩。最後，該基材的蝕刻作用係使用該經圖案化的以碳為基礎之硬質光罩作為一光罩來進行，以將該圖案轉移至該基材。結果，儘管其使用較薄的光阻，仍然能夠將基材蝕刻至所需之厚度。

大體而言，硬質光罩已經藉著化學汽相沈積(CVD)作用中，以一工業層級來進行生產。在大部份的情況下，在CVD作用期間將不可避免地會形成顆粒。此等顆粒將會被埋入硬質光罩中，而使其難以被偵檢。該等顆粒的存在對於一具有較大的線寬度之圖案是無足輕重的。然而，隨著線寬縮小，即使是少量的顆粒也會大幅影響該最終裝置之電氣特性，而對該裝置之大量生產造成困難。進一步來說，由生產硬質光罩需要較長的時間與昂貴的設備之特性而言，CVD作用係較為不利的。

在這些環境之下，目前需要能夠以旋轉塗敷作用來施加之硬質光罩材料。旋轉塗敷作用在易於控制顆粒的形成、加工時間較短，以及可以使用現有塗敷機，而不會導致實質上之額外投資花費等方面係為有利的。然而，為了要製備旋轉塗敷硬質光罩材料，尚有一些技術上的問題需要加以解決。

舉例來說，係為本發明的態樣中之一者的以矽為基礎之硬質光罩材料，在蝕刻選擇性上而言一定要具有夠高之

矽含量。然而，過高之矽含量可能會導致該硬質光罩材料具有較差的可塗佈性與儲存不穩定性。那是指，太高或太低之硬質光罩材料的矽含量，對於硬質光罩的大量生產而言並不合適。

一種其中三或更多個的氧原子係與一矽原子鍵結之一般的矽烷化合物，即使是在水解期間未使用額外的催化劑之少量的水存在下，仍足以進行不受控制之縮合反應。除此之外，該高反應性矽烷化合物在濃縮或純化期間係易於膠化。這些缺點會使得該矽烷化合物，難以被用來合成一種具有令人滿意之物理性質的聚合物。由於該聚合物之不穩定性，其將難以製備一種在儲存期間係為穩定之該聚合物溶液。

### **【發明內容】**

#### **【技術問題】**

本發明已被用來設法解決上述問題，並且本發明之一目的係要提供一種具有高蝕刻選擇性與良好的儲存安定性之以矽為基礎之硬質光罩組成物。

#### **【解決技術】**

依據本發明之一具體例，其提供一種用於形成一光阻底層薄膜之一硬質光罩組成物，其包含有(A)一有機矽烷聚合物以及(B)至少一選自於由乙酸酐、乙醯乙酸甲酯、丙酸酐、乙基-2-乙醯乙酸乙酯、丁酸酐、乙基-2-乙醯乙酸乙酯、戊酸酐、2-甲基丁酸酐、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、丙二醇丙醚、丙二醇乙醚、丙二醇甲醚、丙二醇、苯基三

甲氧基矽烷、二苯基六甲氧基二矽氧烷、二苯基六乙氧基二矽氧烷、二辛基四甲基二矽氧烷、六甲基三矽氧烷、四甲基二矽氧烷、十甲基四矽氧烷、十二甲基五矽氧烷以及六甲基二矽氧烷所組成之群組的安定劑。

### 【有利功效】

本發明之硬質光罩組成物係具有優良的塗敷特性並且在儲存期間係非常穩定的。除此之外，本發明的硬質光罩組成物可以用來生產具有優良的特性之硬質光罩。該硬質光罩可以在微影術作用期間，將一良好的圖案加以轉移。

此外，該硬質光罩對於在之後用於形成圖案的蝕刻作用期間之電漿氣體，係具有良好的蝕刻抵抗性。

### 【圖式簡要說明】

第1圖係為一多層薄膜的概要剖面圖，其包含有在一基材上之以碳為基礎的硬質光罩、以矽為基礎的硬質光罩以及一光阻。

### 【實施方式】

#### 【最佳實施態樣】

本發明的較佳具體例現在將被更詳細地描述。

本發明提供一種用於形成一光阻底層薄膜之硬質光罩組成物，其包含有(A)一有機矽烷聚合物，以及(B)至少一安定劑。

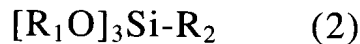
#### (A) 有機矽烷聚合物

適合用於本發明的硬質光罩組成物中之有機矽烷聚合物包括有，但是不侷限於以下之聚合物。

在一具體例中，該有機矽烷聚合物(A)可以是以化學式 1 和 2 來表示的化合物水解物聚縮合物：



其中 Ar 係為一包含有至少一經取代或未經取代芳環之 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 官能基，並且 R<sub>1</sub> 係為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；以及

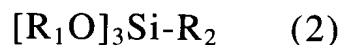


其中 R<sub>1</sub> 係為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基，而 R<sub>2</sub> 係為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或是氫原子。

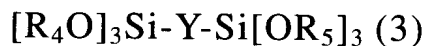
在另一具體例中，該有機矽烷聚合物(A)可以是以化學式 1、2 和 3 來表示的化合物水解物聚縮合物：



其中 Ar 係為一包含有至少一經取代或未經取代芳環之 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 官能基，並且 R<sub>1</sub> 係為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；



其中 R<sub>1</sub> 係為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基，而 R<sub>2</sub> 係 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或是氫原子；以及

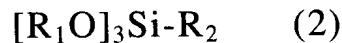


其中 R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 係獨立地為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基，而 Y 係為一選自於由芳環、經取代或未經取代之線性或分支 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烯烴基、包含有至少一芳環或雜環或是在該主幹中具有至少一尿素或異氰尿酸基團之 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烯烴基，以及含有至少一多重鍵之 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 烴基所構成的群組之連接基團。

在另一具體例中，該有機矽烷聚合物(A)可以是以化學式 1、2 和 4 來表示的化合物之水解物的聚縮合物：



其中 Ar 係為一包含有至少一經取代或未經取代芳環之 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 官能基，並且 R<sub>1</sub> 係為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；



其中 R<sub>1</sub> 係為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基，而 R<sub>2</sub> 係為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或是氫原子；以及

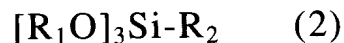


其中，R<sub>1</sub> 係為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基。

在另一具體例中，有機矽烷聚合物(A)可以是以化學式 1、2、3 和 4 來表示的化合物之水解物的聚縮合物：



其中 Ar 係為一包含有至少一經取代或未經取代芳環之 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 官能基，並且 R<sub>1</sub> 係為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；



其中 R<sub>1</sub> 係為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基，而 R<sub>2</sub> 係為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或是氫原子；



其中 R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 係獨立地為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基，而 Y 係為一選自於由芳環、經取代或未經取代之線性或分支 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烯烴基、包含有至少一芳環或雜環或是在該主幹中具有至少一尿素或異氰尿酸基團之 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烯烴基，以及含有至少一多重鍵之 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 烴基所構成的群組之連接基團；以及



其中，R<sub>1</sub> 係為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基。



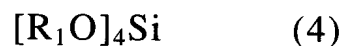
在又另一具體例中，有機矽烷聚合物(A)可以是以化學式 1、3 和 4 來表示的化合物之水解物的聚縮合物：



其中 Ar 係為一包含有至少一經取代或未經取代芳環之  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$  官能基，並且  $\text{R}_1$  係為  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基；



其中  $\text{R}_4$  和  $\text{R}_5$  係獨立地為  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基，而 Y 係為一選自於由芳環、經取代或未經取代之線性或分支  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烯烴基、包含有至少一芳環或雜環或是在該主幹中具有至少一尿素或異氰尿酸基團之  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烯烴基，以及含有至少一多重鍵之  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  烴基所構成的群組之連接基團；以及



其中， $\text{R}_1$  係為  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基。

該等用於製備有機矽烷聚合物(A)的水解與聚縮合作用反應，係較佳地在一酸催化劑存在下進行。

該酸催化劑可以選自於由例如硝酸、硫酸與鹽酸之無機酸；例如對甲苯磺酸單水合物以及二乙基硫酸酯之有機磺酸烷基酯；以及其等之混合所構成的群組。

該等水解或縮合反應可以藉由改變該酸催化劑之種類、數量以及添加模式而適當地加以控制。該酸催化劑可以依據參與該水解反應之化合物的重量為 100 份之基礎下，以 0.001 與 5 份的重量之含量來加以運用。使用含量小於 0.001 份的重量之酸催化劑會顯著地減慢反應速率，而使用含量大於 5 份的重量之酸催化劑，則會導致該反應

速率過度增加，而使其無法製備一具有所需分子量之縮聚作用產物。

參與該水解作用的化合物之一些烷氧基，可能會維持不變而不會在水解作用之後轉變為氫氧基。部分的該等烷氧基也可能會存留在該最終的聚縮合物中。

該有機矽烷聚合物(A)係較佳地依據該硬質光罩組成物的重量係為 100 份為基礎，而以 1 至 50 份的重量，更佳地以 1 至 30 份的重量來存在。在此一範圍裡面，該硬質光罩組成物係具有例如良好的可塗佈性之優良特性。

#### (B) 安定劑

該安定劑(B)可以選自於由乙酸酐、乙醯乙酸甲酯、丙酸酐、乙基-2-乙醯乙酸乙酯、丁酸酐、乙基-2-乙醯乙酸乙酯、戊酸酐、2-甲基丁酸酐、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、丙二醇丙醚、丙二醇乙醚、丙二醇甲醚、丙二醇、苯基三甲氧基矽烷、二苯基六甲氧基二矽氧烷、二苯基六乙氧基二矽氧烷、二辛基四甲基二矽氧烷、六甲基三矽氧烷、四甲基二矽氧烷、十甲基四矽氧烷、十二甲基五矽氧烷、六甲基二矽氧烷以及其等之混合物所構成的群組。

該安定劑扮演了以弱化學鍵來阻斷該有機矽烷聚合物之不穩定官能基的角色，而使得該硬質光罩組成物的儲存安定性得以改善。

該安定劑係較佳地以該有機矽烷聚合物(A)的重量為 100 份為基礎，而以 1 至 30 份的重量之含量來運用。在此一範圍裡面，該硬質光罩組成物係具有較佳之儲

存安定性。其所使用的安定劑含量係依據該安定劑與該有機矽烷聚合物的類型而定。

本發明的硬質光罩組成物可以進一步包含有至少一選自於由例如吡啶對甲苯磺酸鹽、胺磺基甜菜鹼-16 和(-)-樟腦-10-磺酸銨鹽之有機鹼類的磺酸鹽；例如甲酸銨鹽、甲酸三乙基銨鹽、甲酸三甲基銨鹽、甲酸四甲基銨鹽、吡啶甲酸鹽以及甲酸四丁基銨鹽之甲酸鹽類；硝酸四甲基銨鹽、硝酸四丁基銨鹽、乙酸四丁基銨鹽、疊氮化四丁基銨、苯甲酸四丁基銨鹽、硫酸氫四丁基銨鹽、溴化四丁基銨、氯化四丁基銨、氰化四丁基銨、氟化四丁基銨、碘化四丁基銨、硫酸四丁基銨鹽、硝酸四丁基銨鹽、亞硝酸四丁基銨鹽、對甲苯磺酸四丁基銨鹽，以及磷酸四丁基銨鹽所構成的群組之交聯催化劑。

該交聯催化劑在促進該有機矽烷聚合物(A)之交聯作用方面，擔任一個改善該硬質光罩的耐蝕刻性與耐溶劑性之角色。

該交聯催化劑係較佳地係較佳地以該有機矽烷聚合物(A)的重量為 100 份為基礎，而以 0.0001 至 0.01 份的重量之含量來運用。在此一範圍裡面，該硬質光罩組成物係具有較佳之耐蝕刻性與耐溶劑性，而不會損及儲存安定性。

可選擇地，本發明的硬質光罩組成物可以進一步包含至少一選自於交聯劑、自由基安定劑以及表面活性劑之添加劑。

本發明的硬質光罩組成物可以進一步包含有一溶劑。

適合用於本發明之硬質光罩組成物的溶劑之具體例，包括有丙酮、四氫呋喃、苯、甲苯、二乙醚、氯仿、二氯甲烷、乙酸乙酯、丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇丙醚、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、乳酸乙酯， $\gamma$ -丁內酯、以及甲基異丁基酮(MIBK)。這些溶劑可以單獨地或是以其等之二或更多者的混合物來使用。

該溶劑係較佳地在該組成物的總重量為基礎下，以重量的大約 70 至大約 99.9% 的含量來存在，而更佳地重量的為大約 85 至大約 99%。

本發明也提供一種使用該硬質光罩組成物來產生一半導體積體電路裝置的方法。明確地說，該方法包含有(a)形成一以碳為基礎之硬質光罩層，(b)將該硬質光罩組成物塗佈於該以碳為基礎之硬質光罩層上，而形成以矽為基礎之硬質光罩層，(c)在該以矽為基礎的硬質光罩層上形成一光阻層，(d)將部分的該光阻層通過一光罩而暴露於一來自一適當光源之光線下以形成一圖案，(e)選擇性地移除該光阻層之該曝光部分，(f)使用該經圖案化之光阻層作為一蝕刻光罩，而將該圖案轉移至該以矽為基礎的硬質光罩層(g)使用該經圖案化之以矽為基礎的硬質光罩層作為一蝕刻光罩，而將該圖案轉移至該以碳為基礎的硬質光罩層，並且(h)使用該經圖案化之以碳為基礎的硬質光罩層作為一蝕刻光罩，而將該圖案轉移至該基材。

如果有需要的話，本發明的方法可以進一步包含有在

步驟(c)之前，在以矽為基礎的硬質光罩層上形成一抗反射塗層的步驟。

本發明也提供一種使用該方法來生產之的半導體積體電路裝置。

### 【發明態樣】

在下文中，本發明將參照下列的具體例來更詳細地解釋。然而，這些具體例僅係用於例示說明而並非是要侷限制本發明的範圍。

#### 具體例

[比較具體例 1] 1,750g 的甲基三甲氧基矽烷、340g 的苯基三甲氧基矽烷，以及 313g 的三甲氧基矽烷，係於一裝設有一機械攪拌器、一冷凝器、一滴定漏斗以及一氮氣進氣管的 10 升四頸燒瓶內，溶解於 5,600g 的丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)中。925 g 的水性硝酸溶液(1,000ppm) 係被添加至該溶液中。讓該混合液在 60°C 下反應 1 小時之後，將甲醇於減壓下自該反應混合物中移除。該反應係於將該反應溫度維持於 50°C 下，持續 1 個星期。在該反應完成之後，己烷係被添加至該反應混合物，以使得一聚合物沈澱。

2.0 g 的該聚合物係以 100 g 的甲基異丁基酮(MIBK)來加以稀釋，並於其中加入 0.002g 的吡啶對-甲苯磺酸鹽。該所產生之溶液係被旋轉塗覆於一塗佈有一氮化矽以及一以碳為基礎的硬質光罩之矽晶圓上，接著於 240°C 下烘烤 60 秒以形成一係為 500 埃之厚膜。

[比較具體例 2] 49.3g 的甲基三甲氧基矽烷、43.9g 的苯基三甲氧基矽烷，以及 306.8g 的 1,2-雙(三乙氧基矽基)乙烷，係於一裝設有一機械攪拌器、一冷凝器、一滴定漏斗以及一氮氣進氣管的 3 升四頸燒瓶內，溶解 1,600g 的丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)中。131.3g 的水性硝酸溶液(1,000ppm) 係被添加至該溶液中。讓該混合液在室溫下反應 1 小時之後，將醇類於減壓下自該反應混合物中移除。該反應係於將該反應溫度維持於 50°C 下，持續 1 個星期。在該反應完成之後，己烷係被添加至該反應混合物，以使得一聚合物沈澱。

2.0g 的該聚合物係以 100g 的 MIBK 來加以稀釋，並於其中加入 0.002g 的吡啶對-甲苯磺酸鹽。該所產生之溶液係被旋轉塗覆於一塗佈有一氮化矽以及一以碳為基礎的硬質光罩之矽晶圓上，接著於 240°C 下烘烤 60 秒以形成一為 500 埃之厚膜。

[比較具體例 3] 220.1g 的甲基三甲氧基矽烷、68.0g 的苯基三甲氧基矽烷，以及 612.0g 的矽酸四乙酯，係於一裝設有一機械攪拌器、一冷凝器、一滴定漏斗以及一氮氣進氣管的 5 升四頸燒瓶內，溶解於 2,100g 的丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)中。222.3g 的水性硝酸溶液(1,000ppm)係被添加至該溶液中。讓該混合液在室溫下反應 5 小時之後，將醇類於減壓下自該反應混合物中移除。該反應係於將該反應溫度維持於 50°C 下，持續 1 個星期。在該反應完成之後，己烷係被添加至該反應混合物，以使得一聚合物沈澱。

2.0g 的該聚合物係以 100g 的 MIBK 來加以稀釋，並於其中加入 0.002g 的吡啶對-甲苯磺酸鹽。該所產生之溶液係被旋轉塗覆於一塗佈有氮化矽以及一以碳為基礎的硬質光罩之矽晶圓上，接著於 240°C 下烘烤 60 秒以形成一為 500 埃之厚膜。

[比較具體例 4] 119.4g 的苯基三甲氧基矽烷、478.9g 的矽酸四乙酯，以及 601.6g 的 1,2-雙(三乙氧基矽基)乙烷，係於一裝設有一機械攪拌器、一冷凝器、一滴定漏斗以及一氮氣進氣管的 10 升四頸燒瓶內，溶解 4,800g 的丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) 中。954.3g 的水性硝酸溶液 (1,000ppm) 係被添加至該溶液中。讓該混合液在室溫下反應 6 小時之後，將醇類於減壓下自該反應混合物中移除。該反應係於將該反應溫度維持於 50°C 下，持續 1 個星期。在該反應完成之後，己烷係被添加至該反應混合物，以使得一聚合物沈澱。

2.0g 的該聚合物係以 100g 的 MIBK 來加以稀釋，並於其中加入 0.002g 的吡啶對-甲苯磺酸鹽。該所產生之溶液係被旋轉塗覆於一塗佈有氮化矽以及一以碳為基礎的硬質光罩之矽晶圓上，接著於 240°C 下烘烤 60 秒以形成一係為 500 埃之厚膜。

[比較具體例 5] 128.3g 的苯基三甲氧基矽烷、257.2g 的矽酸四乙酯，以及 646.3g 的 1,2-雙(三乙氧基矽基)乙烷，係於一裝設有一機械攪拌器、一冷凝器、一滴定漏斗以及一氮氣進氣管的 10 升四頸燒瓶內，溶解於 4,800g 的丙二

醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)中。969.5g 的水性硝酸溶液(1,000ppm)係被添加至該溶液中。讓該混合液在室溫下反應6小時之後，將醇類於減壓下自該反應混合物中移除。該反應係於將該反應溫度維持於50°C下，持續1個星期。在該反應完成之後，己烷係被添加至該反應混合物，以使得一聚合物沈澱。

2.0g 的該聚合物係以100g 的MIBK來加以稀釋，並於其中加入0.002g 的吡啶對-甲苯磺酸鹽。該所產生之溶液係被旋轉塗覆於一塗佈有氮化矽以及一以碳為基礎的硬質光罩之矽晶圓上，接著240°C下烘烤60秒以形成一為500埃之厚膜。

[具體例 1] 1,750g 的甲基三甲氧基矽烷、340g 的苯基三甲氧基矽烷，以及313g 的三甲氧基矽烷，係於一裝設有一機械攪拌器、一冷凝器、一滴定漏斗以及一氮氣進氣管的10升四頸燒瓶內，溶解於5,600g 的丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)中。925g 的水性硝酸溶液(1,000ppm)係被添加至該溶液中。讓該混合液在室溫下反應1小時之後，將甲醇於減壓下自該反應混合物中移除。該反應係於將該反應溫度維持於50°C下，持續1個星期。在該反應完成之後，己烷係被添加至該反應混合物，以使得一聚合物沈澱。

2.0g 的該聚合物係以100g 的MIBK來加以稀釋，並於其中加入0.002g 的吡啶對-甲苯磺酸鹽以及0.02g 的乙酸酐。該所產生之溶液係被旋轉塗覆於一塗佈有氮化矽以及一以碳為基礎的硬質光罩之矽晶圓上，接著於240°C下烘



烤 60 秒以形成一為 500 埃之厚膜。

[具體例 2] 49.3g 的甲基三甲氧基矽烷、43.9g 的苯基三甲氧基矽烷，以及 306.8g 的 1,2-雙(三乙氧基矽基)乙烷，係於一裝設有一機械攪拌器、一冷凝器、一滴定漏斗以及一氮氣進氣管的 3 升四頸燒瓶內，溶解於 1,600g 的丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) 中。131.3g 的水性硝酸溶液 (1,000ppm) 係被添加至該溶液中。讓該混合液在室溫下反應 1 小時之後，將醇類於減壓下自該反應混合物中移除。該反應係於將該反應溫度維持於 50°C 下，持續 1 個星期。在該反應完成之後，己烷係被添加至該反應混合物，以使得一聚合物沈澱。

2.0g 的該聚合物係以 100g 的 MIBK 來加以稀釋，並於其中加入 0.002g 的吡啶對-甲苯磺酸鹽以及 10g 的丙二醇丙醚。該所產生之溶液係被旋轉塗覆於一塗佈有氮化矽以及一以碳為基礎的硬質光罩之矽晶圓上，接著於 240°C 下烘烤 60 秒以形成一為 500 埃之厚膜。

[具體例 3] 220.1g 的甲基三甲氧基矽烷、68.0g 的苯基三甲氧基矽烷，以及 612.0g 的矽酸四乙酯，係於一裝設有一機械攪拌器、一冷凝器、一滴定漏斗以及一氮氣進氣管的 5 升四頸燒瓶內，溶解於 2,100g 的丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) 中。222.3g 的水性硝酸溶液 (1,000ppm) 係被添加至該溶液中。讓該混合液在室溫下反應 5 小時之後，將醇類於減壓下自該反應混合物中移除。該反應係於將該反應溫度維持於 50°C 下，持續 1 個星期。在該反應完成之後，

己烷係被添加至該反應混合物，以使得一聚合物沈澱。

2.0g 的該聚合物係以 100g 的 MIBK 來加以稀釋，並於其中加入 0.002g 的吡啶對-甲苯磺酸鹽以及 0.02g 的苯基三甲氧基矽烷。該所產生之溶液係被旋轉塗覆於一塗佈有氮化矽以及一以碳為基礎的硬質光罩之矽晶圓上，接著於 240°C 下烘烤 60 秒以形成一係為 500 埃之厚膜。

[具體例 4] 119.4g 的苯基三甲氧基矽烷、478.9g 的矽酸四乙酯，以及 601.6g 的 1,2-雙(三乙氧基矽基)乙烷，係於一裝設有一機械攪拌器、一冷凝器、一滴定漏斗以及一氮氣進氣管的 10 升四頸燒瓶內，溶解於 4,800g 的丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) 中。954.3g 的水性硝酸溶液 (1,000ppm) 係被添加至該溶液中。讓該混合液在室溫下反應 6 小時之後，將醇類於減壓下自該反應混合物中移除。該反應係於將該反應溫度維持於 50°C 下，持續 1 個星期。在該反應完成之後，己烷係被添加至該反應混合物，以使得一聚合物沈澱。

2.0g 的該聚合物係以 100g 的 MIBK 來加以稀釋，並於其中加入 0.002g 的吡啶對-甲苯磺酸鹽以及 0.02g 的六甲基二矽氧烷。該所產生之溶液係被旋轉塗覆於一塗佈有氮化矽以及一以碳為基礎的硬質光罩之矽晶圓上，接著於 240°C 下烘烤 60 秒以形成一為 500 埃之厚膜。

[具體例 5] 128.3g 的苯基三甲氧基矽烷、257.2g 的矽酸四乙酯、168.2g 的甲基三甲氧基矽烷，以及 646.3g 的 1,2-雙(三乙氧基矽基)乙烷，係於一裝設有一機械攪拌器、一冷

凝器、一滴定漏斗以及一氮氣進氣管的 10 升四頸燒瓶內，溶解於 4,800g 的丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)中。969.5g 的水性硝酸溶液(1,000ppm)係被添加至該溶液中。讓該混合液在室溫下反應 6 小時之後，將醇類於減壓下自該反應混合物中移除。該反應係於將該反應溫度維持於 50°C 下，持續 1 個星期。在該反應完成之後，己烷係被添加至該反應混合物，以使得一聚合物沈澱。

2.0g 的該聚合物係以 100g 的 MIBK 來加以稀釋，並於其中加入 0.002g 的吡啶對-甲苯磺酸鹽以 0.2g 的十二醇。該所產生之溶液係被旋轉塗覆於一塗佈有氮化矽以及一以碳為基礎的硬質光罩之矽晶圓上，接著於 240°C 下烘烤 60 秒以形成一係為 500 埃之厚膜。

[實驗具體例 1]

在比較具體例 1-5 與具體例 1-5 中所製備之該等溶液，係針對穩定性來進行測試。該等溶液係被儲存於 40°C 下 60 天。該等溶液的狀態係被觀察，而在塗敷之後的該等薄膜之厚度係被加以測量。結果係被顯示在表 1 中。

表 1

樣本	在儲存之前		在儲存 30 天後		儲存 60 天後	
	標準化 分子量	厚度 (Å)	標準化 分子量	厚度 (Å)	標準化 分子量	厚度 (Å)
比較具體例 1	1.0	501	1.1	512	顆粒 出現	較差的塗 覆效果
具體例 1	1.0	500	1.0	501	1.0	499
比較具體例 2	1.0	499	1.0	501	1.1	513
具體例 2	1.0	501	1.0	501	1.0	500
比較具體例 3	1.0	502	1.1	517	1.2	530
具體例 3	1.0	501	1.0	501	1.0	502

比較具體例 4	1.0	500	1.2	535	顆粒出現	較差的塗覆效果
具體例 4	1.0	501	1.0	501	1.0	499
比較具體例 5	1.0	500	1.2	527	顆粒出現	較差的塗覆效果
具體例 5	1.0	501	1.0	498	1.0	502

該標準化分子量係指將經過一定儲存時間之後所對應聚合物的分子量，除以該聚合物在加以製備之後立刻測量所得到的分子量所獲得的數值。在表 1 中之結果顯示具體例 1-5 之每個包含有安定劑的組成物，都顯示出比起每個都沒有包含安定劑之比較具體例 1-5 的組成物更佳的儲存穩定性。

[實驗具體例 2]

一 ArF 光阻係被塗覆於具體例 1-4 中之每個薄膜上，於 110°C 下加以烘烤 60 秒，使用一 ArF 曝光系統 (ASML1250, FN70 5.0 啟動, NA 0.82)，並以一 TMAH(2.38 wt%) 的水溶液來成像，以形成一具 80nm 的線段與空間圖案。該圖案之曝光寬容度(EL)界限係以該圖案的曝光能量之函數值來加以測量，而該焦距深度(DoF)界限則係以距離一光源的距離之函數值來加以測量。結果係被記錄在表 2 中。

表 2

用於形成薄膜 的樣本	圖案特性	
	EL ( $\Delta$ mJ/曝光能量 mJ)	DoF ( $\mu$ m)
具體例 1	0.08	0.21
具體例 2	0.11	0.24
具體例 3	0.18	0.22
具體例 4	0.22	0.19
具體例 5	0.20	0.21

該等圖案在 EL 界限與 DoF 界限上都顯示出良好的光輪廓。在表 2 中的結果證實該以矽為基礎的旋轉塗覆硬質光罩組成物，可以實際上用於半導體製程中。

[實驗具體例 3]

在實驗具體例 2 中所獲得之經圖案化樣品，係依序地以  $CF_x$  電漿、 $O_2$  電漿和  $CF_x$  電漿進行蝕刻。殘留之有機材料係使用  $O_2$  來完全地移除，而該經蝕刻的樣本之截面係以 FE-SEM 來進行觀察。結果係被列於表 3 中。

表 3

用於形成薄膜的樣本	在蝕刻作用後的圖案外形
具體例 1	垂直
具體例 2	垂直
具體例 3	垂直
具體例 4	垂直
具體例 5	垂直

該等圖案所具有之蝕刻作用後的垂直形狀，可以代表該等樣本之良好的蝕刻特性。該等結果說明該以矽為基礎的旋轉塗覆硬質光罩組成物，可以實際上用於半導體製程中。

**【圖式簡單說明】**

第1圖係為一多層薄膜的概要剖面圖，其包含有在一基材上之以碳為基礎的硬質光罩、以矽為基礎的硬質光罩以及一光阻。

**【主要元件符號說明】**

(無)

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 98.13.1353 G07F 7/11 (2006.01)

※ 申請日： 98.9.17 ※IPC 分類： G07F 7/15 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) G07F 7/15 (2006.01)

用於形成光阻底層膜且具有改善的儲存安定性之硬質光罩組成物/  
HARDMASK COMPOSITION WITH IMPROVED STORAGE STABILITY FOR  
FORMING RESIST UNDERLAYER FILM G07F 7/15 (2006.01)

## 二、中文發明摘要：

本發明揭露一種用於形成一光阻底層薄膜之硬質光罩組成物。該硬質光罩組成物包含有(A)一有機矽烷聚合物以及(B)至少一安定劑。該硬質光罩組成物在儲存期間係非常地穩定，並且由於其之優良的硬質光罩特性，而將可以允許一良好的圖案可以被轉移至一材料層。

## 三、英文發明摘要：

Disclosed is a hardmask composition for forming a resist underlayer film. The hardmask composition comprises (A) an organosilane polymer and (B) at least one stabilizer. The hardmask composition is very stable during storage and allows a good pattern to be transferred to a material layer due to its excellent hardmask properties.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種用來形成一光阻底層薄膜之硬質光罩組成物，其包含有(A)一有機矽烷聚合物，以及(B)至少一安定劑，其係選自於由乙酸酐、乙醯乙酸甲酯、丙酸酐、乙基-2-乙醯乙酸乙酯、丁酸酐、乙基-2-乙醯乙酸乙酯、戊酸酐、2-甲基丁酸酐、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、丙二醇丙醚、丙二醇乙醚、丙二醇甲醚、丙二醇、苯基三甲氧基矽烷、二苯基六甲氧基二矽氧烷、二苯基六乙氧基二矽氧烷、二辛基四甲基二矽氧烷、六甲基三矽氧烷、四甲基二矽氧烷、十甲基四矽氧烷、十二甲基五矽氧烷與六甲基二矽氧烷所構成的群組。
2. 如申請專利範圍第 1 項的硬質光罩組成物，其中該有機矽烷聚合物(A)係為以化學式 1 和 2 來表示的化合物之水解物的聚縮合物：



其中 Ar 係為一包含有至少一經取代或者未經取代芳環之 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 官能基，而 R<sub>1</sub> 係為一 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；以及

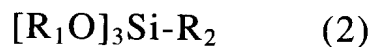


其中 R<sub>1</sub> 係為一 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基，而 R<sub>2</sub> 係為一 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或是一氫原子。

3. 如申請專利範圍第 1 項的硬質光罩組成物，其中該有機矽烷聚合物(A)係為以化學式 1、2 和 3 來表示的化合物之水解物的聚縮合物：



其中 Ar 係為一包含有至少一經取代或者未經取代芳環之 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 官能基，而 R<sub>1</sub> 係為一 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；



其中 R<sub>1</sub> 係為一 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基，而 R<sub>2</sub> 係為一 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或是一氫原子；以及



其中 R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 係獨立地為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基，而 Y 係為一選自於由芳環、經取代或未經取代之線性或分支 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烯烴基、包含有至少一芳環或雜環或是在該主幹中具有至少一尿素或異氰尿酸基團之 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烯烴基，以及含有至少一多重鍵之 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 烴基所構成的群組之連接基團。

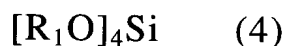
4. 如申請專利範圍第 1 項的硬質光罩組成物，其中該有機矽烷聚合物(A)係為以化學式 1、2 和 4 來表示的化合物之水解物的聚縮合物：



其中 Ar 係為一包含有至少一經取代或者未經取代芳環之 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 官能基，而 R<sub>1</sub> 係為一 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；



其中 R<sub>1</sub> 係為一 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基，而 R<sub>2</sub> 係為一 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或是一氫原子；以及



其中 R<sub>1</sub> 係為一 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基。

5. 如申請專利範圍 1 項的硬質光罩組成物，其中該有機矽烷聚合物(A)係為以化學式 1、2、3 和 4 來表示的化合物



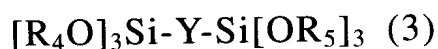
之水解物的聚縮合物：



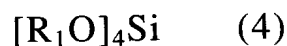
其中 Ar 係為一包含有至少一經取代或者未經取代芳環之 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 官能基，而 R<sub>1</sub> 係為一 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；



其中 R<sub>1</sub> 係為一 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基，而 R<sub>2</sub> 係為一 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或是一氫原子；



其中 R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 係獨立地為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基，而 Y 係為一選自於由芳環、經取代或未經取代之線性或分支 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烯烴基、包含有至少一芳環或雜環或是在該主幹中具有至少一尿素或異氰尿酸基團之 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烯烴基，以及含有至少一多重鍵之 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 烴基所構成的群組之連接基團；以及



其中 R<sub>1</sub> 係為一 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基。

6. 如申請專利範圍第 1 項的硬質光罩組成物，其中該有機矽烷聚合物(A)係為以化學式 1、3 和 4 來表示的化合物之水解物的聚縮合物：



其中 Ar 係為一包含有至少一經取代或者未經取代芳環之 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 官能基，而 R<sub>1</sub> 係為一 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；



其中 R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 係獨立地為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基，而 Y 係為一

選自於由芳環、經取代或未經取代之線性或分支 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烯烴基、包含有至少一芳環或雜環或是在該主幹中具有至少一尿素或異氰尿酸基團之 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烯烴基，以及含有至少一多重鍵之 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 烴基所構成的群組之連接基團；以及



其中 R<sub>1</sub> 係為一 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基。

7. 如申請專利範圍第 1 項的硬質光罩組成物，其進一步包含有至少一選自於由吡啶對甲苯磺酸鹽、胺磺基甜菜鹼-16 和(-)-樟腦-10-磺酸鉍鹽、甲酸鉍鹽、甲酸三乙基鉍鹽、甲酸三甲基鉍鹽、甲酸四甲基鉍鹽、吡啶甲酸鹽以及甲酸四丁基鉍鹽、硝酸四甲基鉍鹽、硝酸四丁基鉍鹽、乙酸四丁基鉍鹽、疊氮化四丁基鉍、苯甲酸四丁基鉍鹽、硫酸氫四丁基鉍鹽、溴化四丁基鉍、氟化四丁基鉍、氟化四丁基鉍、氟化四丁基鉍、碘化四丁基鉍、硫酸四丁基鉍鹽、硝酸四丁基鉍鹽、亞硝酸四丁基鉍鹽、對甲苯磺酸四丁基鉍鹽，以及磷酸四丁基鉍鹽所構成的群組之化合物。

# 第1圖

光阻層
以碳為基礎之硬質光罩
以矽為基礎之硬質光罩
基材

四、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：

(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

