

IC製程用193nm光阻劑之製備及微影性質研究

STUDY ON SYNTHESIS AND LITHOGRAPHIC PERFORMANCE OF 193nm PHOTORESIST

柯正達^{*} 傅士奇^{*} 謝國煌^{**}

Jeng-Dar Ko Shih-Chi Fu Kuo-Huang Hsieh

^{*}研究生 ^{**}教授

國立台灣大學化學工程學研究所

^{*}Graduate student ^{**}Professor

Department of Chemical Engineering, National Taiwan University, Taipei, Taiwan 10617, R.O.C.

Abstract

This work is focused on the ArF photoresist which is the key chemicals for the next generation of integrated circuit (IC) manufacture. Polymethacrylate and Cycloolefin copolymers were synthesized for use as single layer photoresists. The effect of composition, the developing processes, and the kinetic reaction of the photoresist on the lithographic performance were investigated. The first part of this work was to investigate effect of each component of the commercialized acrylate photoresist, which is the MAA, MMA, TBMA, and IBMA, on the contrast curve and the lithographic performance of the photoresist. In the second part, the *tert*-amyl group was substituted for the *tert*-butyl group as the acid-labile group in the photoresist. The dissolution inhibitor (DI) was also added to investigate the effect of DI on the developing characteristics of the photoresist. The dehydration and the crosslinking reaction of the tertiary alcohol by photoacid was used to design the negative-tone ArF photoresist in third part of this work, and the kinetic study of the dehydration reaction was also investigated. The fourth part of this work was to enhance the RIE resistance of the photoresist by substituting the cycloolefin structure for the acrylate structure. In the last part, by shortening the side-chain structure of resin in third part, the higher thermal stability and better lithographic performance would be expected. The results demonstrate that all these designed photoresists are promising candidates for 193nm photoresist.

Keywords: CAMP, 193nm lithography, methacrylate, kinetics of dehydration, cycloolefin.

摘要

本文章針對新一代IC製程用193nm光阻劑，設計製備一系列的壓克力與環烯類(Cycloolefin)單層光阻，深入的探討樹脂組成、光阻劑顯影條件的變化、以及光阻劑反應動力因素，與光阻劑微影性質間的關係。本文章第一部份首先探討商用光阻劑中四成份：MAA、MMA、TBMA及IBMA在光阻劑間的角色，藉由對比曲線與微影圖形，明瞭各成分組成變化對光阻劑微影性質之影響。本文章之第二部份，研究以叔戊酯(*tert*-Amyl ester)取代壓克力光阻劑中之三級丁酯保護基，期望以延長三級酯基之碳鏈長度，來改變光阻劑於顯影時之操作視窗，並合成叔戊酯之溶解抑制劑(DI)，以期進一步改善光阻劑之性質。第三部份則提出以三級醇脫水交聯反應機制，設計適用於ArF微影術之負型光阻劑，並探討此脫水交聯之反應動力。第四部份延伸第三部份之脫水交聯反應機制於環烯類樹脂，並驗證環烯類光阻劑具有較壓克力光阻劑更優秀的抗蝕刻能力。最後一部份則是針對第三部份樹脂熱穩定性不佳的缺點，藉由側鏈縮短來提升光阻劑之熱穩定性及微影表現。結果顯示，各部份研究都得到相當不錯的成果，且所製備之光阻劑都具有應用於193nm微影術之潛力。

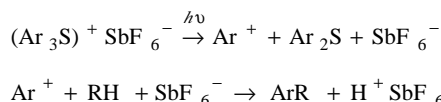
關鍵詞：化學增幅型光阻劑、193nm微影術、壓克力樹脂、脫水反應動力、多環系樹脂。

1. 簡介

光阻劑為IC製程中之關鍵特用化學品，在深紫外光光學微影中，由於光源能量弱及光阻感光度要求提升緣故，光阻劑均以化學增幅原理(Chemically

amplified, CA)，將具光敏感性之光酸發生劑與高分子調配成為光阻，利用光酸發生劑在曝光區產生光酸，進而在曝後烤中催化高分子產生極性改變，而定義出曝光及非曝光區域。CA觀念為IBM之Ito、Wilson及Frechet於1983 [1~3]年所提出，CA光阻基本上包

含了三個成分：高分子樹脂、光酸發生劑(Photoacid generator, PAG) 以及溶劑，另有溶解抑制劑(Dissolution inhibitor, DI)、光鹼、介面活性劑、染料等添加劑。以正型248nm光阻劑為例，在光阻曝光部分，光酸發生劑(Triphenylsulfonium hexafluoroantimonate)吸收光而產生強酸(Hexafluoroantimonic acid)，造成一潛像(Latent image)：



潛像中酸離子在曝後烤(Post exposure baking, PEB)高溫中反覆催化酸敏感性高分子樹脂P(tBOCST)，進行去保護反應，產生Polyhydroxystyrene (PHS)結構並釋放出異丁烯及二氧化碳：

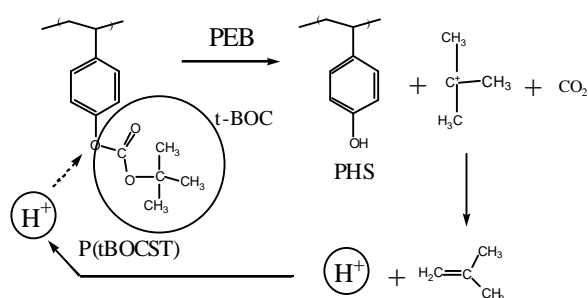


圖 1 化學增幅型KrF光阻反應示意圖

利用鹼性Tetramethylammonium hydroxide (TMAH)來顯影，可將PHS結構溶去，留下非極性的P(tBOCST)，而得到正型圖像轉移。由於去保護反應中，酸離子作為觸媒，僅需以少量光分解PAG，產生的酸即可反覆催化P(tBOCST)成為PHS，具有「放大」光效應之功能，因此CA光阻將可增加光敏感性。

CA高分子樹脂在化學上設計的原理並不難，基本上是利用化學反應中常用的官能基保護技術，將樹脂之OH或COOH極性官能基，藉由Carbonate、Acetal (Ketal)及Ester官能基的保護使高分子樹脂變成非極性，造成保護區及非保護區溶解度的改變。大部分保護基會對酸敏感而產生去保護反應，由光罩定義之圖形經由曝光轉成光酸的活化，再利用加熱促進去保護反應而達成圖像之定義。當然，並不是所有的保護基都能適用，需比較各種保護基之酸敏感度、活化溫度、穩定度等，以及曝光後所能解析的最細線寬，方能決定最合適之保護基型態。

在本篇文章中，即針對新一世代IC製程用193nm光阻劑，設計製備一系列的壓克力與環烯類(Cycloolefin)單層光阻，深入的探討樹脂組成、光阻劑顯影條件的變化、以及光阻劑反應動力因素，與光阻劑微影性質間的關係。

2. 正型 $tert$ -Butyl methacrylate光阻劑研究

壓克力光阻劑為最早開發之193nm光阻劑，然由相關文獻[5~8]中之研究結果，並無法完全瞭解共聚物各成分對光阻劑性質之影響，因此本部份研究將針對商用光阻劑之四成份共聚物系統作一些分析探討。共聚物組成包括Methacrylic acid (MAA)、Methyl methacrylate (MMA)、 $tert$ -Butyl methacrylate (TBMA)，以及抗蝕刻基團Isobornyl methacrylate (IBMA)，在自由基起始下，各單體可形成不同組成份之不規則性共聚物(Random copolymer)[5,6,8]，將共聚物與合適的光酸發生劑配成單層光阻用之光阻劑，利用KrF或ArF激光雷射激發光阻劑內PAG產生酸離子，再將光阻劑加熱以催化曝光區中三級丁酯($tert$ -Butyl ester)進行去保護反應，而得到正型圖案轉移。實驗中將利用FT-IR探討光阻劑去保護之動力行為，並對於共聚物中TBMA、IBMA在光阻劑之光敏感度、對比、離子蝕刻性、及光阻劑曝光烘烤後線幅解析特性上之影響進行分析。

2.1 光阻劑特性

共聚物A~H之組成及各項性質列於表1。由文獻資料得知，光阻劑中MAA含量控制在20 mole%可使光阻劑具有最大之光敏感度[5,9]，因此實驗合成共聚物之MAA含量均控制在20 mole%。共聚物是利用自由基聚合法合成，在固定自由基起始劑AIBN的量為0.5 mole%下，從表1可看出，各組成之分子量均在60,000~80,000間，差異不大。在熱性質方面，由於IBMA之側鏈佔有巨大體積，增加分子運動之難度，因此共聚物T_g隨著IBMA的增加而增加；而TGA分析顯示，聚合物在氮氣氣氛下具有典型的兩段式裂解：第一段裂解發生在200°C，是因為 $tert$ -Butyl官能基受熱分解產生異丁烯使得重量下降，而第二段裂解代表壓克力主鏈受熱裂解，均與文獻相符。

表 1 $tert$ -Butyl methacrylate光阻劑之組成及性質

Resist	MAA	MMA	TBMA	IBMA	AIBN (mole %)	Mw	T _g (°C)	γ	E ₃ (mj/cm ²)
A	20	50	30	0	0.5	70600	135.6	6.0	9
B	20	40	30	10	0.5	64300	147.3	5.6	13
C	20	30	30	20	0.5	79000	156.2	5.3	27
D	20	20	30	30	0.5	68000	167.3	4.6	30
E	20	10	30	40	0.5	79000	173.7	3.6	58
F	20	0	30	50	0.5	74000	175.8	—	—
G	20	40	40	0	0.5	72000	141.8	14.9	22
H	20	30	50	0	0.5	76000	131.5	17.2	26

光阻劑利用旋轉塗佈機製成薄膜並烘乾後，以 Profiler 測量光阻的厚度。實驗結果發現膜厚與旋轉塗佈時轉速的平方根成反比，而與光阻劑溶液之固含量呈正比關係，因此在製造不同厚度光阻時，可利用旋轉塗佈轉速或光阻劑濃度的改變來達成。實驗中將固定以 1.8g 共聚物溶在 10g 的 PGMEA、3000rpm 轉速形成約 1 μ m 膜厚。

2.2 去保護動力學研究

利用 FT-IR 觀察去保護反應時高分子中官能基的變化，可看出隨著光阻劑曝後烤時間的增加，FT-IR 穿透光譜於 1700 cm^{-1} (C = O) 會有變寬現象，1150 cm^{-1} (C-O-C) 會有藍位移現象，以及 1368 cm^{-1} (C(CH₃)₃) 穿透度增加，配合 TGA 分析，可將 TBMA 轉化率 X 定義為：

$$X (\text{Deprotect ion level}) = \frac{[\text{COOR}]_0 - [\text{COOR}]}{[\text{COOR}]_0}$$

實驗是以汞燈作為光阻劑之曝光光源，在以高劑量照射光阻劑後，可假設光酸發生劑完全轉換為光酸，且利用 UV 染料法檢測 [H⁺] 在 PEB 過程中幾乎沒有任何變化，故可表示去保護反應之一階近似方程式如下：

$$\frac{-d[\text{COOR}]}{dt} = k [\text{H}^+]^q [\text{COOR}] = k_1 [\text{COOR}]$$

如圖 2 所示，可發現去保護程度 X 對時間關係之迴歸曲線可適切地描述實驗資料。將去保護反應速率常數 k_1 對溫度倒數 (1/T) 作圖，如圖 3，可得到 *tert*-Butyl group 在酸催化下之去保護活化能為 130kJ/mole。由圖 2 並可看出，以 120°C 曝後烤 60 秒後，光阻劑去保護的程度達到飽和，因此之後的微影研究皆固定以 120°C 曝後烤 60 秒來比較各光阻劑的微影差異。

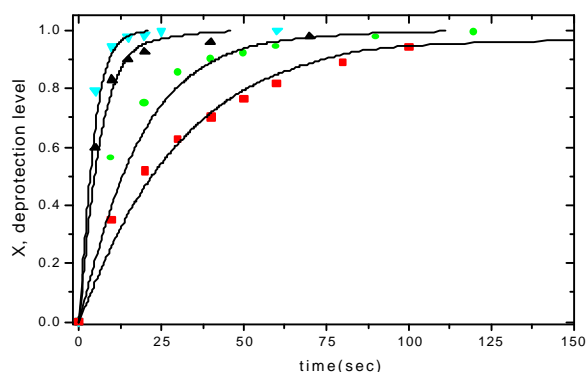


圖 2 去保護程度與時間關係圖，曝後烤溫度：100°C，105°C，115°C，120°C

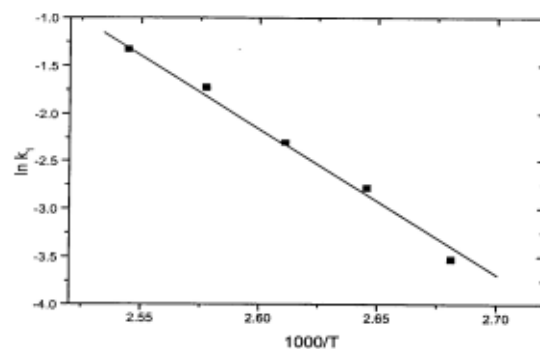


圖 3 去保護反應速率常數對溫度的 Arrhenius 圖

2.3 微影評估

光阻劑以 KrF 雷射光照射、120°C 進行 PEB 一分鐘後，若以 0.26N 之 TMAH 為顯影劑時，將會發現光阻劑之溶解速率太快，而無法測量殘餘膜厚。由於之前的研究發現，稀釋的 TMAH 顯影劑，會具有較佳的顯影效能 [10]，因此以 0.065N 之 TMAH 作為顯影劑，測量光阻劑顯影 10s 後之殘餘膜厚，光阻劑之敏感度 E_0 定義為將曝光光阻劑溶解的最小劑量，顯影對比定義為 $\gamma = |\log(D_s/D_0)|^{-1}$ ，將資料列於表 1 中。

圖 4 為不同 IBMA 含量光阻劑 (A ~ E) 之對比曲線，由於光阻劑含有超過 40 mole% IBMA 將無法成膜，因此圖中並無 F 組數據。共聚物中的 IBMA 會造成光能量吸收，且其巨大體積的側鏈將造成分子運動的立體障礙，使得聚合物的 Tg 上升，自由體積的降低，限制了酸性物質之運動度，因此隨著聚合物中 IBMA 的增加，光阻劑之光感度及對比度都會隨之下降。比較圖 4 和圖 5 可發現，利用 ArF 光源將會使得光阻劑之對比大幅降低，這現象可能是因為光酸發生劑在 193nm 之強吸收，以及基板在 193nm 反射率高

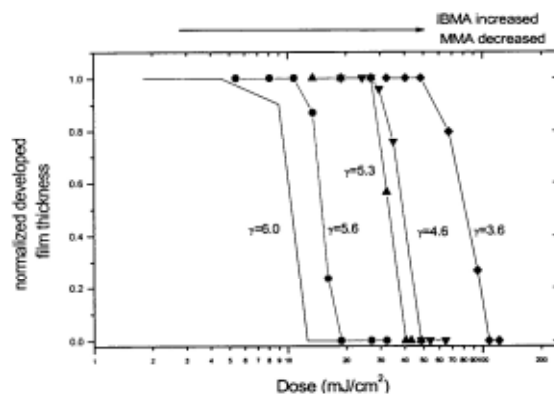


圖 4 光阻劑利用 248nm 雷射照射不同劑量，以 0.065N TMAH 顯影 10s 後光阻劑之對比曲線：光阻劑 A，光阻劑 B，光阻劑 C，光阻劑 D，光阻劑 E

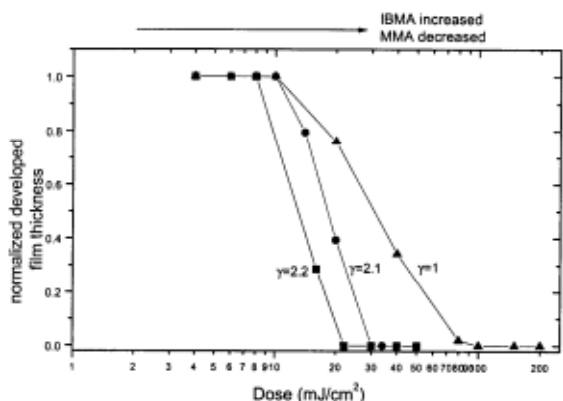


圖 5 光阻劑利用193nm雷射照射不同劑量，以0.065N TMAH 顯影10s後光阻之對比曲線：光阻劑A，光阻劑B，光阻劑D

於248nm反射率，造成光能量隨著進入膜內深度不同而大幅改變，增加光阻劑曝光與非曝光區的模糊地帶，引起對比的降低。因此，在不塗佈抗反射層及不改變光酸發生劑的前提下，利用KrF雷射曝光會比利用ArF雷射曝光有較清晰的圖像。

圖6為光阻劑組成對光感度之差異，橫軸為曝光劑量，而縱軸為光阻劑內IBMA的含量。光阻劑A(0% IBMA)及B(10% IBMA)在25mJ/cm²下可得清晰的圖像，可是光阻劑C(20% IBMA)在25mJ/cm²下，光阻僅有小部分可溶去，需以50mJ/cm²曝光才能顯出圖案，而光阻劑D、E又逐次需要更大的曝光能量才能顯影，此現象可由圖4來解釋之，由於隨著IBMA在光阻劑中比例的增加，光阻劑之光感度及對比度都會隨之下降，因此要使光阻劑顯示圖案，需增加曝光劑量，但對比度的下降使得高比例IBMA光阻劑的圖案解析力非常差，使得光阻劑E幾乎無法看出圖案。實驗圖案上看來，IBMA於光阻劑中的含量需小於20mole%，才能夠具有起碼的微影表現。

圖7代表TBMA含量對光阻劑光感度及對比度之影響，隨著光阻劑內TBMA成分的增加，需要更多的光量以激發更多的酸來加速去保護反應，而由於TBMA之非極性，TBMA含量的增加會降低光阻劑非曝光區的溶解性，因此顯影對比 γ 會隨著TBMA含量增加而變差。圖8為探討光阻劑中TBMA含量對顯影反應之影響，光阻劑A、G、H以同樣的曝光劑量照射下，光阻劑G在顯影40s後會從晶片表面剝離，光阻劑H在顯影20s後就會從晶片表面剝離，而光阻劑A在顯影40s後仍能維持一定的形狀。由於光的散射及反射，使得非曝光區亦有些微的照射到，光阻劑中TBMA含量的增加，將使光阻劑在曝後烤後酸基的含量愈大，溶解速率愈快，光阻劑線條就愈容易溶在顯影劑中。由此可知，光阻劑中TBMA比例的增加，將使得光阻劑在顯影時之操作容許度縮小。

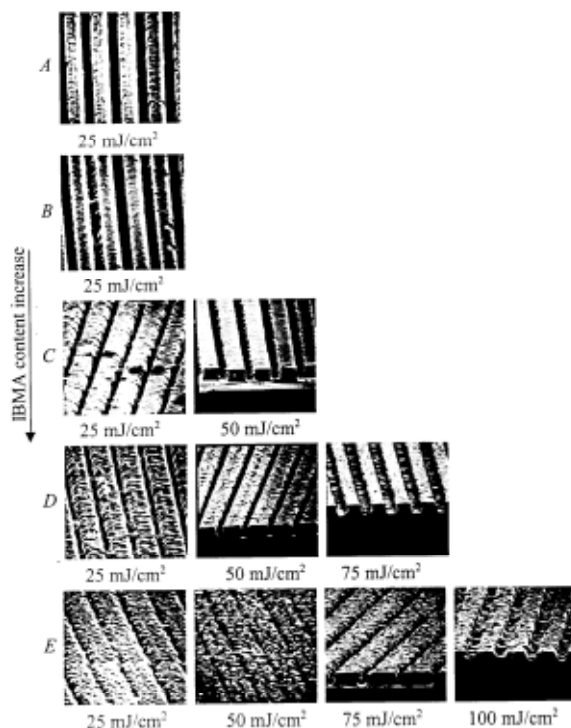


圖 6 光阻劑以248nm雷射光對光阻劑施以不同曝光能量後，以0.0615N TMAH 顯影20s之微影圖形

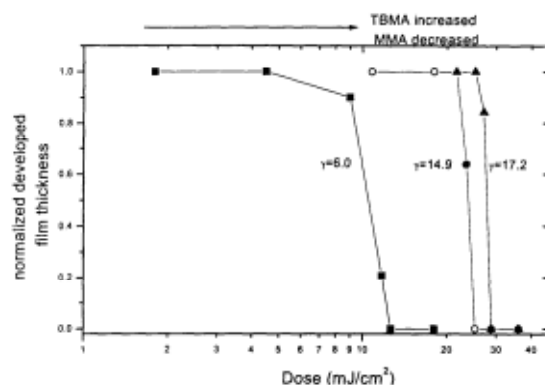


圖 7 光阻劑利用248nm雷射照射不同劑量，以0.065N TMAH 顯影10s後光阻劑之對比曲線：光阻劑A，光阻劑G，光阻劑H

實驗中選擇 CHF_3 及Ar氣體代表光阻劑在化學及物理性電漿蝕刻過程中之損耗程度。在圖9中，可明顯看出隨著IBMA含量的增加，光阻劑對Ar或 CHF_3 電漿蝕刻速率會下降，因此高碳氫比之IBMA的確可提升RIE之抵抗力[11,12]；然而由之前的微影結果可知，光阻劑之操作容忍度及光阻劑的微影表現卻會隨著IBMA的增加而降低，因此兩者是有所矛盾的。實驗結果顯示以10%~20% IBMA、30% TBMA、20% MAA配比，將具有最佳之效能。

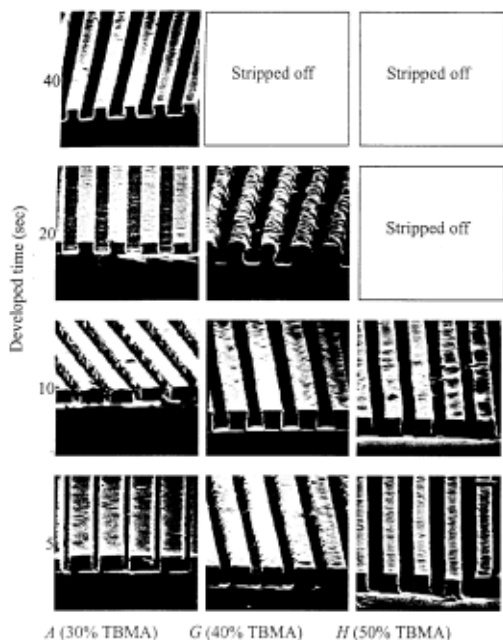


圖 8 在不同TBMA含量與不同顯影時間下光阻劑之微影表現，顯影劑：0.0615N TMAH，曝光劑量：25mJ/cm²

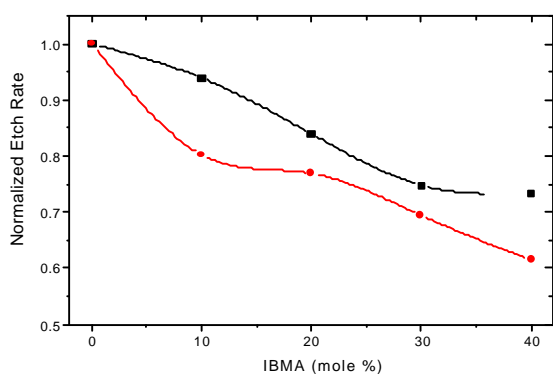


圖 9 IBMA含量對光阻劑之RIE效應：CHF₃氣體，Ar氣體

3. 正型 *tert*-Amyl methacrylate 光阻劑研究

前一部份針對商用光阻劑之四成份共聚物系統作分析探討，由於結果顯示，光阻劑對顯影劑的濃度及顯影時間之容忍度並不大，使微影的再現性降低，因此在本部份研究中希望能對酸敏感官能基的置換，來改變光阻劑對顯影製程之容忍度。在Hiro [14] 研究中，利用TGA分析Poly (*tert*-Amyl methacrylate) 聚合物之熱裂解行為，發現*tert*-Amyl官能基在200°C附近會進行去保護反應，*tert*-Amyl裂解為*tert*-Amylene氣體並揮發，反應如圖10所示：

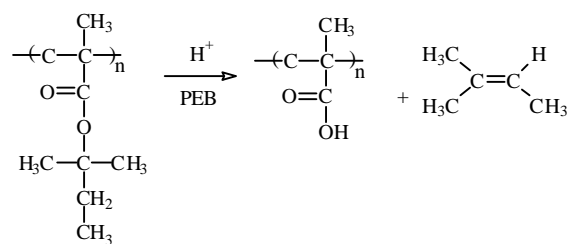


圖 10 *tert*-Amyl methacrylate於酸催化下之去保護反應

此去保護反應與前一部份所提的Poly (*tert*-Butyl methacrylate) 之去保護反應類似，去保護開始溫度亦相差不大，但Hiro並無以*tert*-Amyl methacrylate作為光阻劑結構，以及此結構對微影圖形影響之預測。雖然*tert*-Amyl與*tert*-Butyl兩官能基僅差一個亞甲基，去保護開始溫度、反應機制亦相差不大，但若能夠對*tert*-Amyl作為酸敏感基光阻劑有完整之研究，將可預測更長鏈三級酯官能基作為去保護基時對微影之效應。本部份實驗規劃與前一部份類似，首先合成*tert*-Amyl methacrylate單體，並同樣藉由自由基聚合方式，利用*tert*-Amyl methacrylate代替之前的*tert*-Butyl methacrylate，合成三聚物樹脂，探討*tert*-Amyl與*tert*-Butyl官能基作為光阻劑之酸敏感官能基對微影表現之異同點。實驗中並將合成*tert*-Amyl cholate溶解抑制劑(DI)，以探討DI對光阻劑微影特性之影響。

3.1 光阻劑特性

本部份合成光阻劑之組成成分如表2所示。表中可看出，在固定組成下，隨著起始劑AIBN量的增加，分子量亦下降，並伴隨著T_g之降低。各組成之分子量分佈均介在2~4間，為典型的自由基聚合反應結果，且共聚物僅具有一個介於120°C至145°C間之T_g。利用Q-e理論探討各組成之反應比時發現[15,16]，壓克力類單體酯基碳數改變對r₁、r₂數值改變不大，由於樹脂結構上與前一部份類似，因此推斷共聚物亦為一不規則性共聚物。光阻劑B、E、F、G之反應條件及反應濃度與前一部份相同，因此分子量亦相差不大。

表 2 *tert*-Amyl methacrylate共聚物之組成及性質

	MAA/MMA/AMA	AIBN(wt %)	\overline{M}_n	\overline{M}_w	T _g (°C)
A	0.2/0.5/0.3	0.25	20600	73400	144
B	0.2/0.5/0.3	0.5	14800	58700	141
C	0.2/0.5/0.3	1.0	9700	35500	137
D	0.2/0.5/0.3	2.0	4700	11000	136
E	0.2/0.4/0.4	0.5	15700	58300	138
F	0.2/0.6/0.2	0.5	16300	51200	144
G	0.1/0.5/0.4	0.5	14300	55100	121

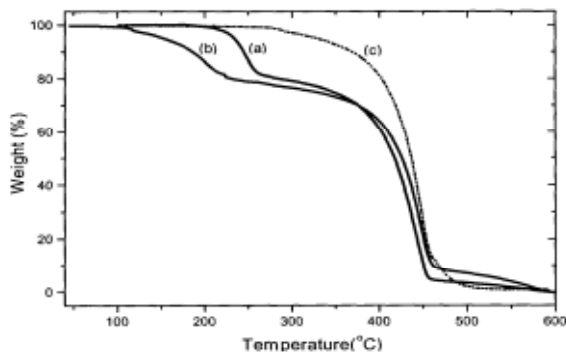


圖 11 光阻劑在氮氣氣氛下之熱重量分析：(a) 未曝光光阻劑，(b) 曝光光阻劑，(c) PMMA/PMAA 共聚物

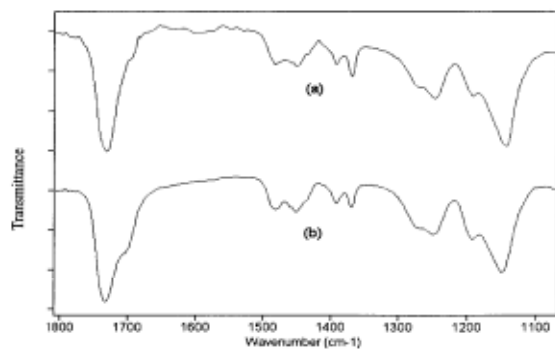


圖 12 光阻劑在之FT-IR圖譜：(a) 曝光前，(b) 曝光後

圖 11 探討光阻劑在氮氣氣氛下之熱重量變化差異。圖11(a) 為光阻劑曝光前之TGA測試圖，圖11(b) 為光阻劑曝光後之TGA測試圖，光阻劑不論是否有曝光，皆具有兩階段裂解反應，利用FTIR 觀察光阻劑在裂解前後之光譜，如圖12，將發現裂解後樹脂之C = O 官能基(1700cm^{-1}) 會變寬，以及C-O 官能基(1150cm^{-1}) 有藍位移現象發生，配合Hiro等人實驗結果 [14,17]，可明瞭第一階段裂解，代表聚合物中三級酯保護基於受熱時，將壓克力酸去保護並釋放出 *tert*-Amylene 氣體，使聚合物重量減輕，進行圖10之反應。

曝光後的光阻劑，由於PAG釋出的酸質子，可催化去保護反應，因此去保護反應提前在 100°C 左右即開始裂解，相對而言，曝光前的光阻劑，由於僅受熱催化反應，因此去保護反應進行於 200°C 至 270°C 之間。而光阻劑不論是否有曝光，第一階段裂解反應後所損失的重量均等於去保護官能基之重量。

圖 11 並比較了Poly (MMA/MAA) 共聚物裂解曲線，發覺光阻劑之第二段裂解溫度與Poly (MMA/MAA) 溫度雷同，因此圖11(a)、(b) 之第二段裂解代表壓克力樹脂的裂解。與前一部份所用的

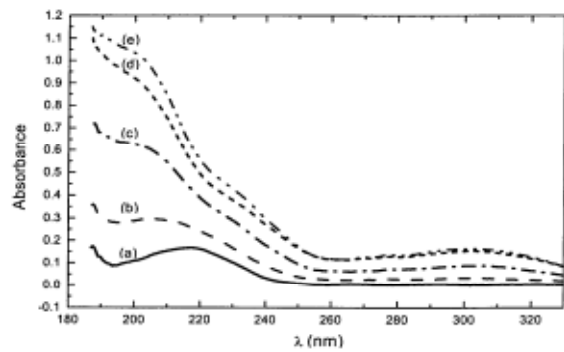


圖 13 光阻劑在不同PAG含量下之UV吸收圖譜 (膜厚1~m)：(a) 0% PAG, (b) 1% PAG, (c) 3% PAG, (d) 5% PAG及 40% DI, (e) 5% PAG

tert-Butyl ester保護基之去保護反應曲線比較，發現 *tert*-Amyl ester之熱裂解開始溫度 (Onset temperature)，較 *tert*-Butyl ester為高，此現象是因為由 *tert*-Amyl ester去保護官能基所釋出 *tert*-Amylene 氣體沸點 (38°C)，高於由 *tert*-Butyl ester去保護官能基所釋出2-Methyl propene氣體沸點 (-6.6°C)，因此在 *tert*-Amyl之系統中需要較高的能量來進行去保護反應；由於去保護後之壓克力酸基為親水性，可溶於鹼性顯影劑，因此 *tert*-Amyl ester為一極性轉變基團。TGA圖同時提供了選擇曝後烤溫度的資訊，PEB溫度應控制在 100°C 至 200°C 間，此範圍內僅有曝光區光酸可催化光阻劑進行去保護反應，而非曝光區的光阻劑仍是熱穩定。因此實驗上將曝後烤溫度設為 120°C ，時間為1分鐘，以觀察樹脂之微影表現。

圖 13 為光阻劑加入不同比例光酸發生劑，樹脂之UV吸收圖譜。純光阻劑於 193nm 波長吸收度約為 $0.1\mu\text{m}^{-1}$ ，此低吸收度為壓克力樹脂的特性，代表合成的材料在吸收度上符合光阻劑的要求。光酸發生劑由於需吸收光能來分解，因此隨著光阻劑內光酸的增加，吸收亦增加，並因光酸為三苯環之鹽類，造成樹脂於 193nm 之吸收遠大於 248nm 之吸收。圖13中尚可以看出，光阻劑內含40% DI，對UV吸收度的改變並不大，因此實驗中DI對光阻劑吸收度的影響可忽略。

3.2 微影評估

實驗中合成七種光阻劑，組成如表2。研究中發現以光阻劑B對附著程度、微影圖形、成膜性等較佳的綜合表現，因此微影均以此組成為準。比較其他六組的結果，可從中分析出一些原因：光阻劑C及D容易於顯影中從晶片表面剝離，即使改變顯影劑之濃度，仍無法有效的得到圖案，此現象乃因光阻劑C及D分子量較光阻劑B低，因此未曝光區域的光阻劑容

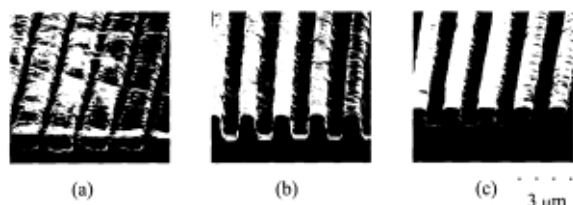


圖 14 光阻劑在不同能量照射下之圖案，0.065N TMAH 顯影 20s，水洗 10s：(a) 15 mJ/cm²，(b) 20 mJ/cm²，(c) 25 mJ/cm²

易溶在顯影劑中，而破壞了圖形；光阻劑 *F* 對顯影劑不敏感，這是因為極性轉變基團 *tert*-Amyl ester 所佔組成中比例較低 (20%)，因此曝光顯影後，曝光區與非曝光區之極性變化較小，降低圖案的對比性；光阻劑 *G* 中的聚合物組成由於較光阻劑 *B* 含較少量的極性官能基 (MAA)，因此對晶片的附著度以及顯影劑的敏感度都會降低。

以 KrF 光源對光阻劑 *B* 施以不同能量，再以 120°C 曝後烤 1min 及顯影後，圖案如圖 14。曝光能量小於 15mJ/cm²，無法觀察到任何明顯的圖形，因此並沒有表示在圖中；而隨著曝光能量增加，圖形的曝光區與非曝光區變得更清楚，在能量超過 25mJ/cm² 時，曝光區的光阻劑將不會殘留光阻於晶片上，因此推斷曝光劑量在 25mJ/cm² 以上時，光酸發生劑將產生足夠的光酸，以催化去保護反應。

光阻劑 *B* 以不同濃度的顯影劑顯影後，圖形如圖 15。可看出實驗上已有定義 1μm 之初步技術，但圖形側壁為一非垂直之波浪狀截面，這是典型由溼式顯影均向反應造成。圖中最右一欄是以使用於 Novolac 及 PHS 光阻劑的 0.26N TMAH 顯影劑來顯影，發覺 T-Topping 與 Footing 現象將同時出現，殘存光阻劑的圖案邊緣會圓弧化，線條寬度會較光罩圖案為小，這是因為未曝光區的光阻劑在高濃度的 TMAH 顯影劑中溶解較快，因此利用 0.26N 或 0.13N 之 TMAH，光阻劑在 2.5 秒內就會溶解並脫落，此結果與前一部份 *t*-Butyl 壓克力樹脂一樣。

圖 15 左邊三列為利用稀釋的 TMAH，作為光阻劑 *B* 顯影劑之微影圖形。由整個顯影時間 - 顯影劑濃度的 SEM 圖裡，均有以下兩個趨勢：以同樣的顯影時間，隨著顯影劑濃度的降低，將減緩未曝光區域溶在顯影劑的速率，並提昇光阻劑對晶片的附著度；以同樣的顯影劑濃度，隨著顯影時間的增加，將增加溶在顯影劑的區域。由實驗結果上來判斷，以 0.065N 之 TMAH 作為顯影劑，將光阻劑顯影 10 ~ 20 秒，會有最佳的微影表現，但圖案轉折處之圓弧化仍很明顯。利用光阻劑 *B* 來得到較好圖案的操作範圍，由圖 15 中可看出，操作視窗並不大，圖案突顯出來後在很短的顯影時間內又會溶解消失。相較於前一部份之 *tert*-Butyl 光阻劑，

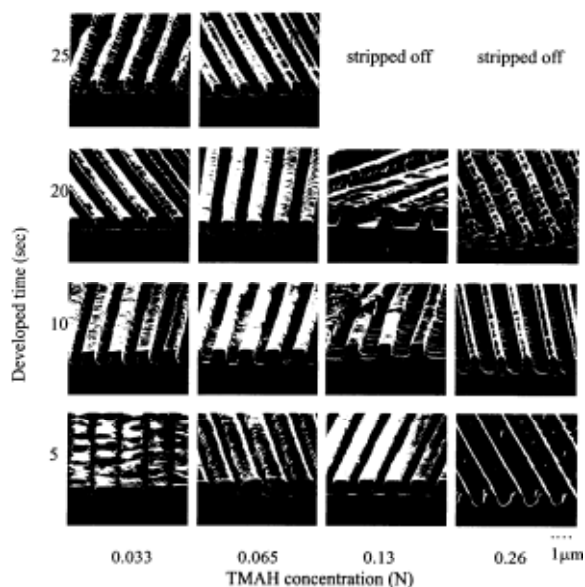


圖 15 光阻劑以 25 mJ/cm² 能量曝光後，在不同顯影劑濃度及時間下的微影圖形

本部份所合成的 *tert*-Amyl 光阻劑並無法增寬操作視窗，推斷在壓克力樹脂中，以 *tert*-Amyl 保護基取代 *tert*-Butyl 保護基，並不能得到更好的微影圖像，此類二成份光阻劑之應用將因溶解性太過靈敏而受限。

由於單純利用共聚物作為光阻劑，並不能得到很好的操作區間及微影圖案，實驗上，將二成分光阻劑 (樹脂+溶劑) 中加入溶解抑制劑 (DI)，形成三成分光阻劑 (樹脂 + 溶劑 + DI)，利用去保護之 DI 具較快的溶解速度，以及保護之 DI 在未曝光區降低樹脂的酸濃度，使圖案對比的增加，改善微影表現。圖 16 為光阻劑 *B* 以 10% *tert*-Amyl cholate 添加量下，顯影時間 - 顯影劑濃度之關係圖，由圖中可看出，10% *tert*-Amyl cholate 的添加，相對於圖 15，微影圖形有明顯之改善，不僅曝光 / 非曝光交界變得明顯，且顯影劑濃度與顯影時間對圖形的影響降低，實驗中以顯影劑濃度 0.13N ~ 0.033N、顯影時間 10 ~ 30s，皆可得接近於方形的圖案，並且在高顯影劑濃度 (0.26N TMAH) 下，圖形的附著程度仍不錯，整體現象可由 DI 的特性來解釋之：膽固醇 DI 分子為一小分子，僅有一個保護基，且膽固醇分子之分子量相較於聚合物而言並不大，於曝光區中，DI 同樣在曝後烤過程中轉變為親水性，而小分子較高分子於顯影劑中溶解擴散速度為快，DI 將在顯影初期迅速溶解，剩餘空間將為顯影劑所填滿，使高分子暴露於顯影劑面積激增，造成曝光區溶解速度的增加；於非曝光區中，由於膽固醇 DI 不含未保護的酸基，添加 DI 將降低光阻劑之整體酸濃度，因而降低非曝光區溶於顯影劑之可能。因此，DI 的添加將造成曝光 / 非曝光區域溶解度差異變大，使圖案對比增強。在研究系統中，光阻劑 *B* 以添

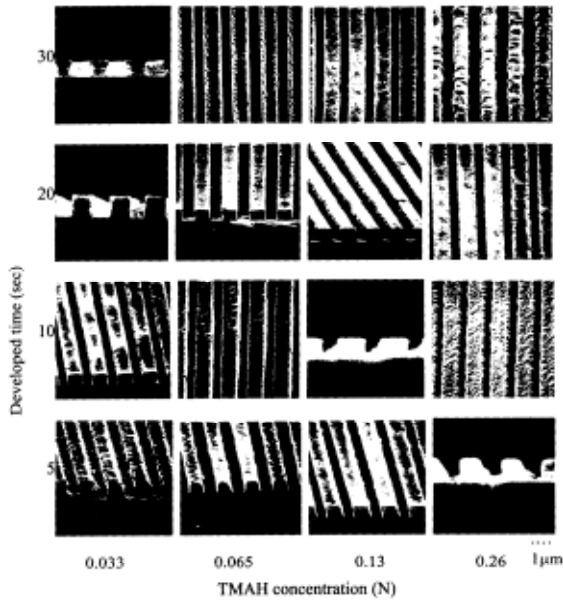


圖 16 光阻劑在加入10% *tert*amyl cholate下，以 $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ 能量曝光並以不同顯影劑濃度及時間下的微影圖形

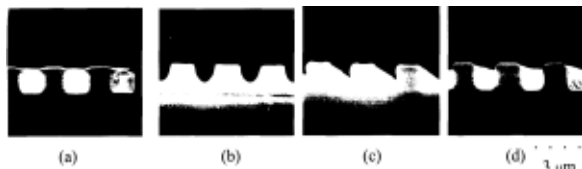


圖 17 光阻劑微影圖形：(a) T-topping，(b) 光阻劑利用 ArF 193nm 雷射 $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ 曝光，(c) 含溶解抑制劑，(d) 不含溶解抑制劑 S 之側視圖

加 10% *tert*-Amyl cholate 的效果最好，此含量 *tert*-Amyl cholate 具有大幅增加光阻劑對顯影劑濃度、顯影時間容忍度之功能，而 DI 之高 C/H 比亦可稍微減緩 RIE 速率。

圖 17(a) 是所謂的 T-topping，是因為黃光區中的鹼性物質中和了表面酸離子，這現象通常可利用縮短曝光至曝後烤間隔，及利用物理/化學法降低空氣中鹼污染物濃度來改善。圖 17(b) 是光阻劑以 ArF 雷射作為曝光光源，曝光能量為 $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，以 ArF 照射之光阻劑，在曝光區底部（光阻劑與基板接觸面），並沒有完全被顯影劑洗去，相較於 KrF 清晰的圖形，微影之差異可能在於光阻劑的吸收度，如圖 13 所示，光阻劑在 248nm 與 193nm 之吸收度有很大的差異，因此需要在光酸的種類及含量上，或所應該照射的劑量上，做有系統的研究，才能夠有好的圖案。圖 17(c) 及 (d) 比較光阻劑內有無添加 DI 之微影圖形，可看出含 DI 光阻劑之圖案，其圖像邊緣較呈直角狀。

4. 負型壓克力光阻劑研究

大部分對 ArF 193nm 研究的方向，均著眼在正型單層光阻劑，以壓克力或環烯類結構，分別針對酸敏感官能基、抗蝕刻官能基、成膜性的改變，以類似調配雞尾酒方式，將各種單體共聚合，在不斷的試誤後，求得具有最佳性能之光阻劑配方，而一些商業的試用光阻劑，甚至可達到數 10nm 的解析度，本篇文章第 2、3 部份亦是依此種理念，針對正型壓克力光阻劑作了一些探討。相對而言，負型光阻劑由於曝光後的交聯結構，雖可提供較佳的機械及化學性質，但在顯影劑中之澎潤 (Swelling) 現象，會使得解析度受限，在次微米 (Sub-micron) 中較少使用，也因此在 193nm 光阻劑的研究初期，並沒有受到很大的重視；然而，此一觀念隨著微影技術的進步，逐漸受到修正，並在一些特殊製程中有極高的應用價值 [19]。於設計原理上，Ito [20,21] 曾分別針對化學增幅型 248nm PHS 系列光阻劑，利用光酸發生劑於曝光中產生的光酸，在曝後烤中催化 Pinacol rearrangement 或三級醇脫水之反應，使得光阻劑由含醇類之極性轉變為網狀結構體之非極性，得到高光感度 (Sensitivity = $1\text{mJ}/\text{cm}^2$) 之光阻劑；由於文獻上尚無利用三級醇脫水反應設計之 193nm 光阻劑，因此針對三級醇脫水構想，本部份研究將設計 193nm 之壓克力負型光阻劑 (圖 18(b))。實驗上先合成一懸吊三級醇壓克力酯類單體 (HMMA)，與 IBMA 以不同比例共聚合後，利用 FTIR、NMR、UV 等，探討脫水反應構想在 193nm 光阻劑設計上是否可行；若此構想具有初步之可行性，將對光阻劑之顯影劑做一篩選，以高分子曝後烤交聯後對溶劑之不溶性，反覆裁製所需求特性。另外，由於之前並無文獻對光阻劑之脫水反應動力作研究，本部份亦著重於動力之探討 [22]，將對光阻劑曝後烤過程中，觀測活性酸離子及官能基隨時間及溫度的變化，提出一合適的機制，以更深層瞭解此反應之特性。

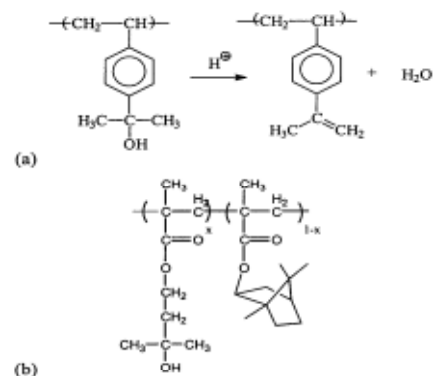


圖 18 以三級醇之脫水反應設計之 (a) 248nm PHS 光阻劑 (b) 193nm 壓克力光阻劑

表 3 壓克力負型光阻之組成及性質

	HMMA/IBMA ^a	AIBN (wt%)	\overline{M}_n	\overline{M}_w	T _g (°C)	RIErate ^b
a	1/10	0.5	12200	25100	51.6	0.98/0.74
b	0.7/0.3	0.5	10800	21600	82.5	0.84/0.57
c	0.5/0.5	0.5	11100	21100	103.2	0.73/0.44
d	0.3/0.7	0.5	11900	23500	117.2	Poor film

^aRIE rate of unexposed/exposed area of resist relative to PMMA under CHF₃ gas 25 sccm, 0.31 mTorr.

4.1 光阻劑特性

HMMA及IBMA兩單體者皆為壓克力分子之衍生物, 因此, 利用自由基共聚法, 以AIBN為熱起始劑, 可得到不同配比的Poly (HMMA/IBMA) 共聚物, 這可由單體之特性官能基皆存在於聚合物中得到映證。Poly (HMMA) 是由含有長碳氫側鏈的HMMA單體所聚合而成, 因此其T_g (52°C) 較PMMA之T_g (114°C) 為低。一般實用光阻劑的T_g皆在90°C以上, 若以Poly (HMMA) 為光阻劑之主要成分, 將由於曝後烤的高溫, 造成光阻劑之軟化變形(見4.3微影評估)。由第2部份的實驗來看, 以具高T_g之IBMA單體, 與HMMA共聚, 將可能提昇共聚物之T_g。實驗以不同比例的HMMA與IBMA共聚後, 將性質列於表3。由表中可看出, 樹脂之T_g確實如預期的隨著IBMA的含量增加而增加; 而TGA分析顯示, 樹脂的熱裂解溫度均於250°C附近, 可知樹脂並不會在一般的軟烤及曝後烤溫度附近有所變質。而由於反應條件類似, 可由表3看出各組的分子量及分布皆差不多。

4.2 脫水反應動力學研究

首先, 氫離子濃度之定量與第2部份之研究方法相同, 乃利用TBPB以UV定量法求出薄膜內氫離子濃度。圖19為不同曝光劑量下, 薄膜內氫離子濃度測量值。光酸受光催化產生光酸的關係可以指數函數表示 [22]:

$$\frac{[H^+]_0}{[H^+]_s} = 1 - \exp(-I/C_1) \quad (1)$$

其中 [H⁺]₀ 代表光阻劑在曝光劑量I (mJ/cm²) 照射後的濃度, [H⁺]_s 代表薄膜內飽和氫離子濃度, 從圖19迴歸中可求出 [H⁺]_s 值為 8.3 × 10²⁵/m³, C₁ 為一能量常數, 約為13mJ/cm²。

曝光後, 光阻劑將會置於加熱板上曝後烤, 此時光酸將會催化脫水反應。圖20與圖21分別為光阻劑於120°C曝後烤不同時間的FTIR及UV變化。隨著曝後烤時間的增加, 在R中可發現1170及3500cm⁻¹之三級醇穿透度增加, 此代表樹脂中OH官能基隨時間增長而消失, 以及UV中可發現200至250nm之吸收增加, 代表樹脂會隨時間增長而增加交聯度。除此之外, 曝後烤

後的薄膜無法溶於甲苯、異丙醇、THF或其餘溶劑, 與曝光前的膜溶解度大不相同, 代表脫水及交聯程度將隨曝後烤時間增加而增加, 因此推斷於曝後烤時, 樹脂將會有如圖22之反應, 曝後烤時光酸將催化HMMA之OH官能基, 產生Carbonium離子, 一部份Carbonium離子會脫去形成雙鍵結構及氫離子, 一部份Carbonium離子會與雙鍵結構進行離子加成反應, 成為一不溶性網狀結構, 由於氫離子在反應中可反覆催化反應, 因此樹脂具有化學增幅型光阻劑之特性。

由於實驗之曝後烤溫度均在100°C以上, 且薄膜厚度僅約1μm, 可假設光阻劑脫水反應產生的水會迅速的揮發, 將加速正向反應並抑制逆反應的進行 [23]。在PHS系統中, 實驗上發現Carbonium ion之生成為速率反應之決定步驟 [20,21,23,24], 因此脫水反應可由式(2)表示:

$$-\frac{d[OH]}{dt} = k_d [OH][H^+]_0 \quad (2)$$

其中t代表曝後烤的時間, k_d為脫水反應速率常數, [OH]代表由FTIR測出的OH量。將(2)式積分後可得:

$$-\ln \frac{[OH]}{[OH]_0} = k_d [H^+]_0 t \quad (3)$$

將實驗資料點以(3)式來分析時, 發覺在描述高轉化率時, 迴歸值與實驗值有很大的偏差, 尤其以曝後烤溫度於100°C及110°C時, OH官能基於長時間曝後烤仍無法反應完全之飽和現象, 並無法以(3)式來說明, 從文獻資料得知, 於曝後烤時, 光酸會有揮發及失活化現象, 造成有效酸濃度的遞減。由於此種負型光阻劑於曝後烤後將不溶於溶劑, 無法測量酸離子的濃度, 因此定義一酸之遞減時間常數τ [25], 將酸濃度遞減速率表示如(4):

$$-\frac{d[H^+]}{dt} = \frac{[H^+]}{\tau} \quad (4)$$

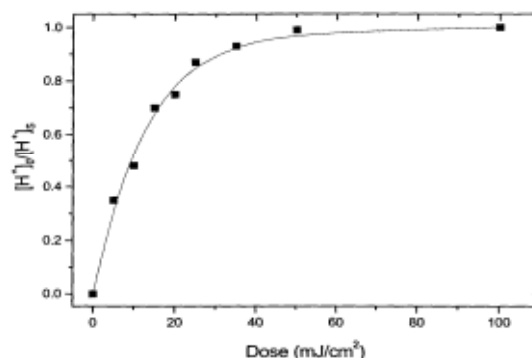


圖 19 光阻劑內PA G隨曝光劑量不同產生的不同光酸 實驗值, —— 式(1)迴歸值

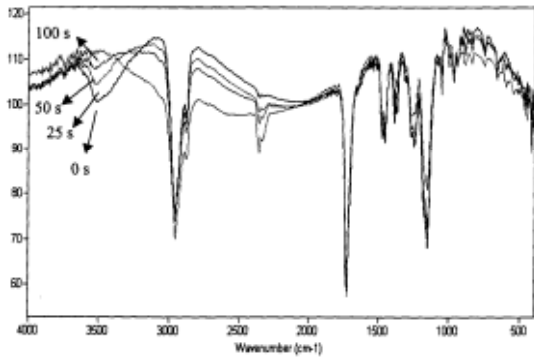


圖 20 曝後烤對光阻劑c之IR穿透率影響

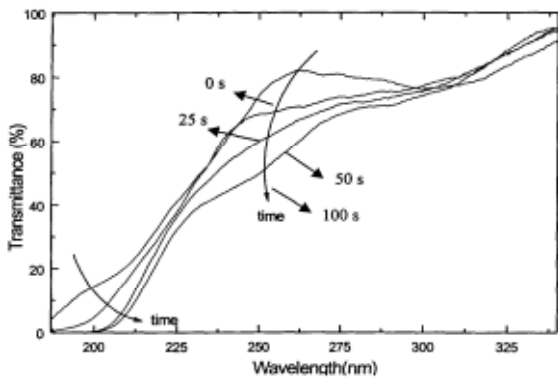


圖 21 曝後烤對光阻劑b之UV穿透率影響

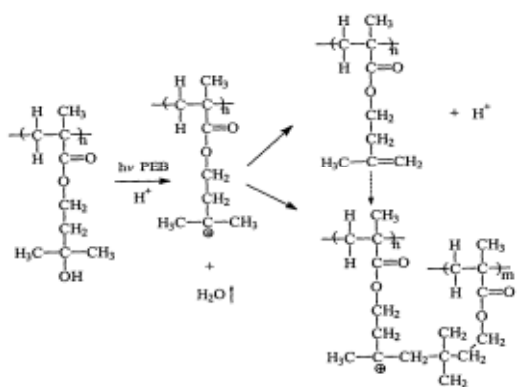


圖 22 推測於Poly (HMMA) 中之脫水交連反應機構

藉由此定義的引入，式(2)可改寫為：

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_d [\text{OH}][\text{H}^+]_0 (\exp(-t/\tau)) \quad (5)$$

積分後可得：

$$\left(-\ln \frac{[\text{OH}]}{[\text{OH}]_0}\right) \Big/ \left(\frac{[\text{H}^+]_0}{[\text{H}^+]_s}\right) = k_d [\text{H}^+]_s \tau (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (6)$$

實驗上於 100、110、120、125 及 130°C 五個曝後烤溫度，各進行四次實驗，以除去每片的差異，利用迴歸分析，將可得到最適化之 τ 及 k_d 值。圖 23 及

圖 24 分別為利用式(3)及(6)來描述曝後烤 120°C 之實驗， τ 值為 300s，可看出利用(3)之圖 23 在高轉化率偏移，較利用(6)之圖 24 為大；引進酸遞減時間常數 τ 對不同溫度之實驗數據分析，如圖 25 所示，可發現以(6)在 100 至 130°C 之反應條件下，皆能夠合適描述；將速率常數 k_d 對溫度倒數作圖，如圖 26 所示，可得一脫水反應活化能 97.3kJ/mole。

由動力觀察可發現，光阻劑之脫水反應速率與光阻劑中之醇基及氫離子濃度成正比，而反應將可適切的以(6)式來描述。

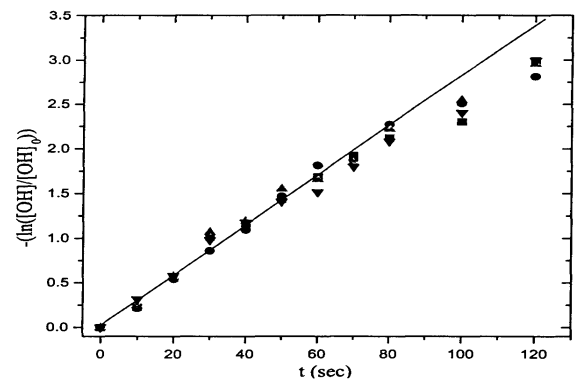


圖 23 以(3)迴歸分析光阻劑在120°C之脫水反應

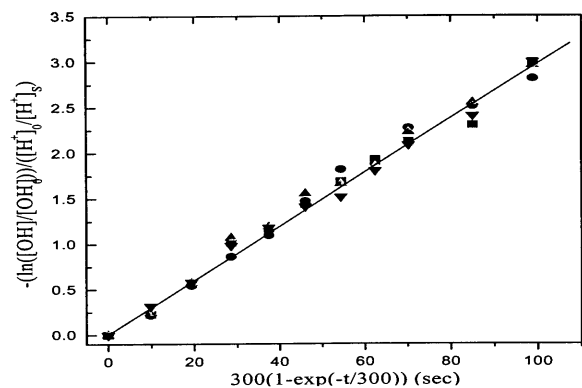


圖 24 以(7)迴歸分析光阻劑在120°C之脫水反應

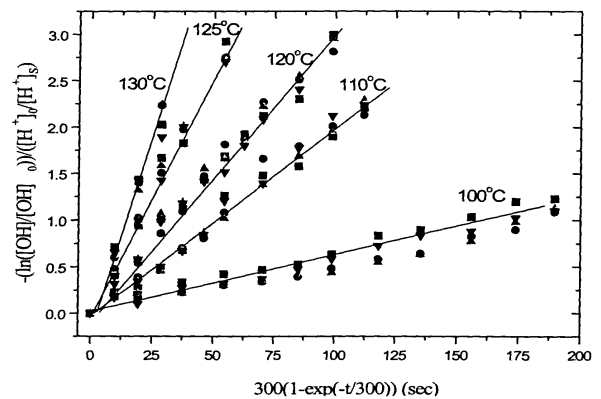


圖 25 以式(7)迴歸分析之各溫度之脫水反應圖

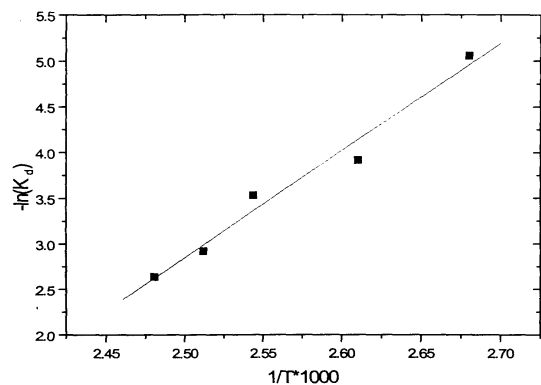


圖 26 脫水反應速率常數對溫度的Arrhenius圖

4.3 微影評估

由前面動力研究可清楚了解脫水反應與溫度及時間均具有非常大的關係，溫度在 100°C 及 110°C 因為光酸的蒸發及失活化，均會有未反應的OH存在，因此選擇以 120°C 作為微影研究時曝後烤的溫度，此溫度預期將可使OH官能基完全的反應，同時光酸可一邊反應一邊擴散，使光酸的分佈均勻化。

負型光阻劑需將未曝光區溶去，實驗上發覺顯影劑以選擇異丙醇的效果最好。首先對a、b、c三組測量對比曲線，條件為曝後烤 120°C 2分鐘，及IPA顯影10秒，並以水洗10秒，如圖27所示，三者的圖形差不多，代表IBMA含量對此類負型光阻劑之感光度及對比之影響並不大，並可從圖示得知，當曝光劑量大於 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 時光阻劑可完全交聯而不溶於顯影劑，因此取 $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ 來探討各組成差異所造成之不同微影表現。

圖28(a)為光阻劑a於寬間距光罩下之微影圖形，由圖中可清楚的發現，薄膜會有軟化、變形的現象，而光阻劑於曝光與非曝光區的交接處會呈現不規則狀，此可歸咎於光阻劑a之低 T_g (51.6°C)，而曝後烤溫度 (120°C) 遠高於此，在曝後烤時，分子間自由體積將會大量增加，伴隨著光酸進行過長距離的擴散，以及樹脂分子進行過大的運動程度，因此曝光區與非曝光區會有鋸齒狀的輪廓，此現象同時可發現於圖28(b)之光阻劑b ($T_g = 82.5^{\circ}\text{C}$)，但變形的程度上較小，還可勉強的看出曝光區與非曝光區的差別。光阻劑c含有50%之IBMA，具有較高的 T_g (103.2°C)，圖28(c)可看出，以曝後烤2分鐘後光阻劑c可清楚的定義線條，而圖28(c)中可看出線條之殘留光阻劑寬度較洗去光阻劑寬度為窄，此現象可能與光酸的擴散有關，曝光區邊緣由於光酸過度的擴散至非曝光區，造成曝光區交聯反應的不完全，而使得殘留區域降低。光阻劑d由於無法形成平整的薄膜，此乃因IBMA之疏水性所造成，因此無法觀測其微影表現。

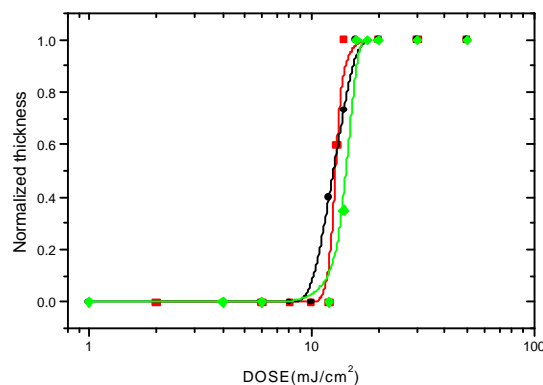
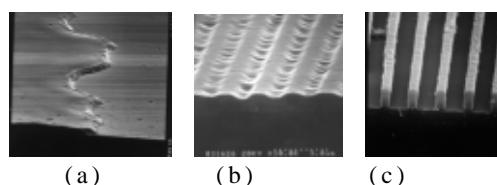


圖 27 光阻劑之對比曲線：光阻劑a，光阻劑b，光阻劑c

圖 28 光阻劑以 193nm ArF雷射曝光後之微影，能量 $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，曝後烤 120°C 2min，IPA顯影40s，水洗10秒：(a) 光阻劑a，(b) 光阻劑b，(c) 光阻劑c

4.4 抗離子蝕刻性研究

CHF_3 氣體通常作為矽晶片之氧化層蝕刻氣體，因此選擇以此氣體作為比較各組成之抗蝕刻能力，並由於曝光光阻劑會有交聯反應，推測與非曝光光阻劑具有不同的蝕刻速率，因此表3最右一欄顯示非曝光/曝光區光阻劑的蝕刻速率實驗值。

光阻劑a由於與PMMA結構差不多，因此兩者之蝕刻速率相差不大 (0.98 vs. 1)；隨著IBMA含量的增加，RIE速率亦下降，此與第2部份的結果相符，乃因高碳氫比之IBMA將可提升RIE之抵抗力。而曝光區會因高交聯度增加光阻劑的密度及強度，而有較低之RIE速率；可預期的是，非曝光區未被顯影劑溶去部分，可在RIE過程中較快被穿遂，將可修正為原來的圖像。

5. 負型多環系光阻劑研究

在第4部份研究中，成功的結合HMMA末端三級醇官能基的脫水交聯反應，以及IBMA的熱穩定性，使得共聚物Poly (HMMA/IBMA) 具有負型光阻劑的特性。然而，在ArF微影術中亟需克服的問題，為壓克力光阻劑之抗蝕刻能力較 248nm PHS光阻劑

或 I-line 之 Novolac 樹脂來的差，此缺點將限制光阻劑的實用性。因此，本部份研究將嘗試針對光阻劑之主鏈進行改質，利用 cycloolefin 之多環結構取代壓克力結構，以有效提升光阻劑之抗蝕刻特性。實驗構想如下：

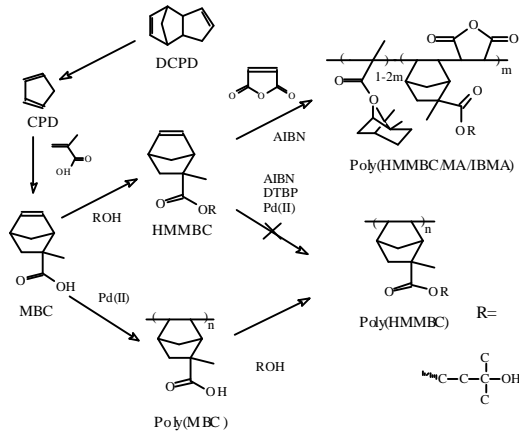


圖 29 負型 Cycloolefin 樹脂之合成示意圖

從 Cyclopentadiene 開始 [27~29]，利用酯化、聚合法，達成所需要的末端含三級醇之 Cycloolefin 光阻結構，並對合成出來的高分子之物性、化性、感光性、微影特性，以及與壓克力光阻劑對離子蝕刻抵抗力之比較，有深入的研究探討。

5.1 光阻劑特性

Cycloolefin 之聚合方法，受限於結構之立體障礙，無法與一般壓克力單體般具有多變化的合成方法，因此 HMMBC 僅能與 MA 單體進行共聚合 [30]，而因 HMMBC 與 MA 單體為強烈的推電子、拉電子對，預測共聚物應為 Alternative 共聚物。各聚合物性質列於表 4。

光阻劑對 UV 吸收度強弱，將決定光能量在膜內的分布情形，高吸收的材料將會阻擋雷射的進入，而僅能於材料表面有足夠的曝光能量，將樹脂塗佈於石英片上，樹脂之 UV 吸收度顯示於圖 30。從圖中可看出樹脂 A 之吸收度較樹脂 B、C 高很多，此高吸收推測是因樹脂於熱處理中變質所造成。比較光阻劑 B、C 及 D 與之前之壓克力光阻劑之 UV 吸收值，發覺 Cycloolefin 吸收度將較壓克力樹脂 (< 0.2) 為高，但都可符合 193nm 光阻劑之要求。

表 4 負型 Cycloolefin 光阻劑之組成及特性

	Feed ratio	Mw	PDI	Ads ¹	Tg (°C)	RIE ²
A	HMMBC/MA=50/50	2360	1.59	0.993	-	-
B	HMMBC/MA/IBMA=45/45/10	3190	1.72	0.601	87.6	0.45
C	HMMBC/MA/IBMA=40/40/20	2820	1.58	0.644	92.5	0.42
D	Poly (HMMBC)	27700	1.50	0.347	-	0.38

¹ Absorbance of 1µm film at 193nm.

² RIE etch rate of the resist relative to the PMMA under oxide etch condition (CHF₃ 25sccm, 0.31mTorr).

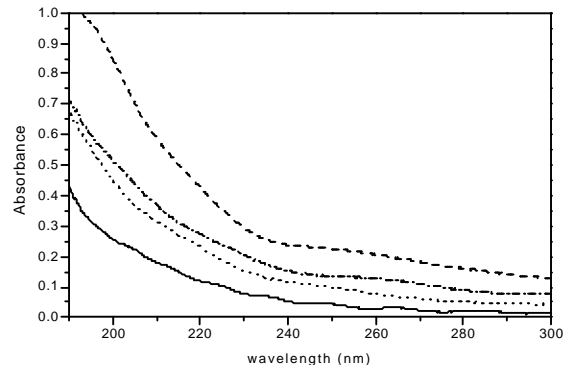


圖 30 光阻劑之 UV 吸收圖譜：----- 光阻劑 A，..... 光阻劑 B，- · - · - 光阻劑 C，—— 光阻劑 D

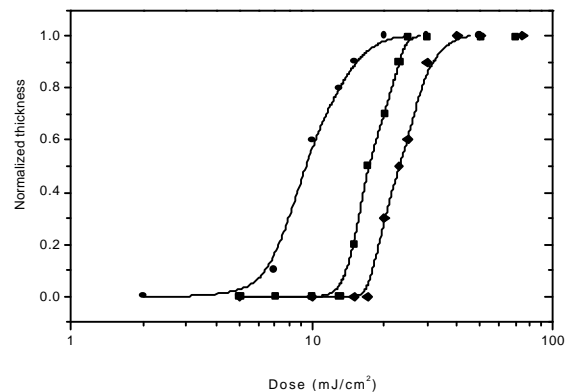


圖 31 光阻劑之對比曲線：光阻劑 B，光阻劑 C，光阻劑 D

5.2 微影評估

圖 31 為光阻劑 B~D 之對比曲線。在吸收度變化不大的範圍內，光阻劑之光感度及對比與光阻劑中的酸敏感官能基最有關係，因此 Cycloolefin 光阻劑與第 4 部份的 Poly (HMMBC) 壓克力光阻劑之光感度與對比相差不多。光阻劑 D 由於含有酸敏感官能基的比例最大，較少量的光酸即可催化樹脂極性的改變，因此光阻劑 D 光感度比光阻劑 B、C 稍微高一點。

圖 32(a) (b) 為光阻劑 B 與 C 的微影表現。圖中可看出微影表現並不是很好，光阻劑在顯影後會殘留在非曝光區，並且圖形會有圓弧化以及軟化的現象，而光阻劑 C 之圖案又比 B 之圖案稍微明顯一點，這可能是因為光阻劑 C 較光阻劑 B 具稍高一點的 Tg，將可使光阻劑的圖案穩定度提高。

光阻劑 D 以 IPA 作為顯影劑，如圖 33 所示，圖形的剝離、扭曲情形非常嚴重，這是因實驗用的 IPA 為一低表面能之液體，在顯影時將會穿透至光阻劑與晶片的介面，降低晶片與圖形的附著力，圖形會因顯影及洗滌中的搖晃及毛細現象而剝離。由於樹脂對水

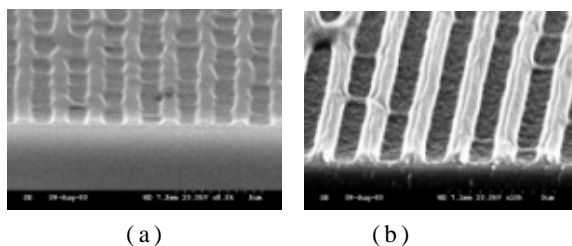


圖 32 光阻劑於曝後烤120°C、2 min，IPA顯影後水洗10秒之微影圖案：(a) 光阻劑B，(b) 光阻劑C

的溶解度非常低，實驗中以不同濃度的IPA/H₂O作為顯影劑，來降低IPA對圖形的破壞。圖33比較四種比例下微影圖形的差異：在IPA/water = 5/5之顯影劑下，顯影30s時，光阻劑非曝光區僅有些微膨脹，而在顯影60s後，亦僅有少許溶解，看不太出來圖案；在IPA/water = 7/3之顯影劑下，顯影圖案可顯示出來，但線條的毛邊情況非常嚴重；而隨著以IPA/water = 8/2作為顯影劑，可看出顯影30s時圖案已非常明顯，即使顯影60s，光阻劑的圖案仍不變。由圖形結果可歸納，高濃度的IPA可增加光阻劑非曝光區的溶解度，可是光阻劑曝光區之附著力會降低，以IPA/water = 8/2顯影劑利用有最佳的微影表現。圖34即為光阻劑D以曝光劑量30mJ/cm²，IPA/water = 8/2顯影劑，顯影30s時之微影圖案。

從以上微影分析，光阻劑D(Poly(HMMBC))由於其圖案的對比較光阻劑B(Poly(HMMBC_{0.45}/MA_{0.45}/IBMA_{0.1}))及光阻劑C(Poly(HMMBC_{0.4}/MA_{0.4}/IBMA_{0.2}))高，在負型Cycloolefin光阻劑中具有最佳的微影表現。

5.3 抗離子蝕刻性研究

根據Ohnishi's [31]的研究，光阻劑之蝕刻速率可以下式表示：

$$\text{Rate} = k \left(\frac{N_T}{N_C - N_O} \right)$$

N_T 、 N_C 及 N_O 分別代表樹脂中所有原子數、碳原子數以及氧原子數。而 k 值對非環系列(non-cyclic) = 0.29，對含環系列(cyclic) = 0.42。利用蝕刻氧化層的CHF₃氣體，將PMMA的蝕刻速率定義為1，由圖35中可看出，如實驗所預期的，Cycloolefin光阻劑(B~D)將會比壓克力光阻劑(E、F)有更佳的抗蝕刻性，而Poly(HMMBC)由於主鏈全部為Cycloolefin，因此蝕刻速率最低。

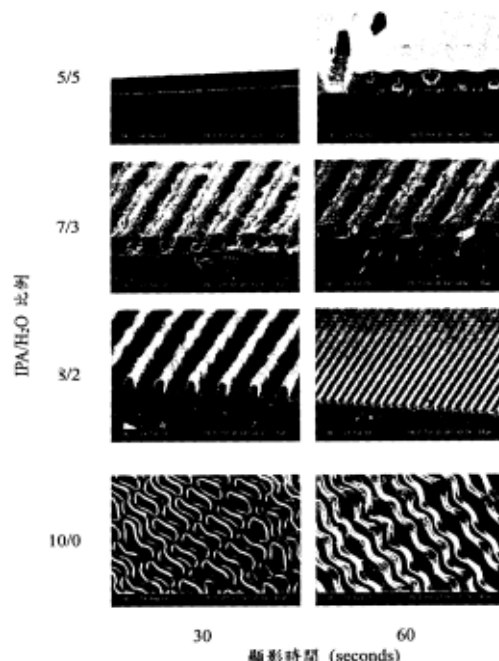


圖 33 IPA / H₂O 比例及顯影時間對光阻D之微影影響：曝光劑量25mJ/cm²，曝後烤120°C 2min，顯影後水洗10s

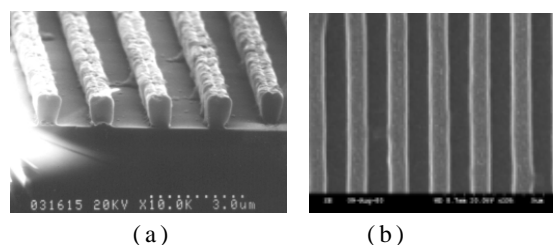


圖 34 光阻劑D以曝光劑量30mJ/cm²，IPA/water = 8/2顯影劑，顯影30s時之微影圖案

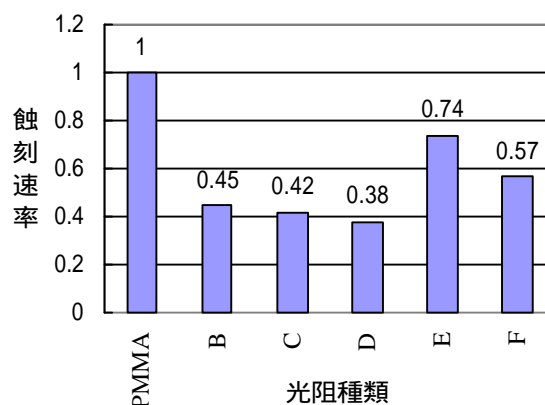


圖 35 各種聚合物RIE蝕刻速率比較圖：B ~ D Cycloolefin resists, E: Poly(HMMA), F: Poly(HMMA_{0.5}/IBMA_{0.5})

6. 負型短側鏈壓克力光阻劑研究

在本文章第四部份之研究中，發現將壓克力樹脂側鏈接上三級醇官能基，可使樹脂在酸性環境下具有脫水交聯反應現象，在仔細調配樹脂組成及微影條件後，驗證具有負型光阻之能力；然而，由於實驗中所用單體HMMA (3-hydroxy-3-methylpropyl methacrylate) 之酸敏感基，其長碳鏈結構會大幅降低壓克力樹脂之玻璃轉化溫度，造成圖案的軟化變形 [18]，因此在本部份之研究中，將嘗試合成較短碳鏈結構之HMMA' (2-hydroxy-2-methylpropyl methacrylate) 單體，期望藉由其側鏈的縮短，能夠有效地提升樹脂之T_g值及熱穩定度，以得到較佳之最終微影表現。而實驗中仍將利用具高T_g及高碳氫比之IBMA與HMMA' 單體進行共聚，以更進一步提升樹脂之熱穩定度及抗蝕刻能力。本實驗之合成流程圖如圖36所示。

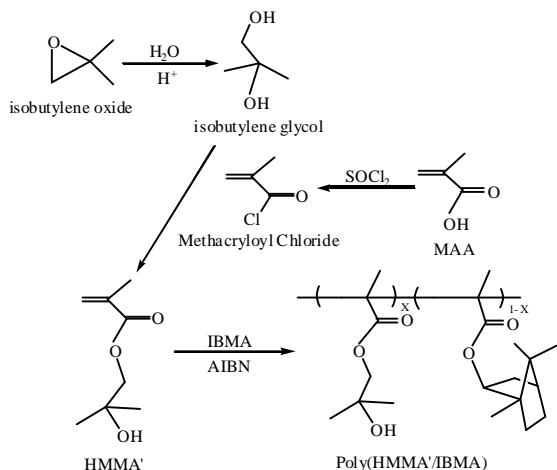


圖 36 負型短側鏈壓克力樹脂之合成示意圖

6.1 光阻劑特性

表 5 列出了四種不同配比光阻劑之組成及特性。由圖 37 樹脂之 DSC 分析可知，具較短側鏈結構之 Poly (HMMA') (樹脂 A) 的玻璃轉化溫度 (約 90°C 左右) 已比具較長側鏈之 Poly (HMMA) 的玻璃轉化溫度 (52°C) 有了非常顯著的提升，此驗證了側鏈縮短確實具有提升樹脂熱穩定度的效應。一般實用光阻劑的 T_g 皆在 90°C 以上，因此若單以 Poly (HMMA') 為光阻劑之主要成分，在 T_g 值與熱穩定度的要求上已可逼近於實用底限；然而，由先前研究 Poly (HMMA) 之蝕刻速率與 PMMA 相差不多 (0.98 v.s. 1) 的結果，可預測 Poly (HMMA') 之抗蝕刻性亦不會太理想。因此，實驗上仍將以 HMMA' 單體與具有高 T_g 及高碳氫比之 IBMA 單體進行共聚，期望更進一步提升光阻劑之 T_g 值以對應曝後烤 100°C 以上的高溫

表 5 負型短側鏈壓克力光阻劑之組成及特性

Resist	HMMA'/IBMA	Mw	PDI	T _g (°C)	Ads	RIE
A	1/0	23060	2.08	92.6	0.458	0.99/0.78
B	0.7/0.3	21330	1.97	122.5	0.547	0.85/0.59
C	0.5/0.5	22030	2.13	134.3	0.627	0.75/0.47
D	0.3/0.7	25380	2.05	148.0	-	-

^a 1μm 薄膜於 193nm 之吸收度

^b RIE rate unexposed/exposed area of resist relative to PMMA under CHF₃ gas 25sccm, 0.31mTorr.

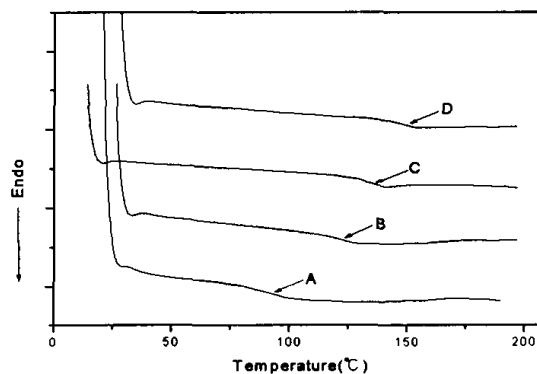


圖 37 各組成 Resists 之 DSC 分析

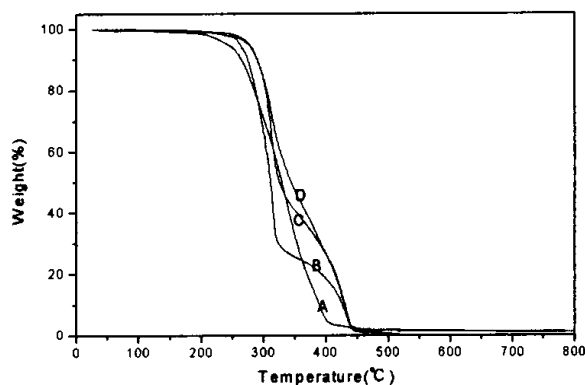


圖 38 各組成 Resists 之 TGA 分析

外，亦能夠有效地提升光阻劑之抗蝕刻特性，以符合後段蝕刻製程之要求。

樹脂 B ~ D 在熱性質分析上，分別以圖 37 及圖 38 表示。於圖 37 中，可看出各組共聚合物都只有一個 T_g，並如預期的隨著 IBMA 的含量增加而有所提升，由於 HMMA' 及 IBMA 兩單體皆為壓克力分子之衍生物，而之前的研究顯示各壓克力單體間之反應速率相差不多，因此可推測樹脂 B ~ D 應為一不規則性共聚物 (Random copolymer)；圖 38 之 TGA 分析，可發現樹脂之熱裂解溫度及熱裂解曲線均差不多，IBMA 只會造成第二段熱裂解的量大小變化而已，而樹脂的熱裂解溫度均在 250°C 以上，可知樹脂並不會在一般的軟烤及曝後烤溫度附近有所變質。由於結構及反應條件類似，由表 5 可看出此系列聚合物的分子量及分布皆與第四部份相差不多。

6.2 微影評估

實驗上藉助第四部份之研究經驗，利用 Kinetic-FTIR 偵測樹脂之末端三級醇官能基，並伴隨反覆不斷的微影測試發現，以曝後烤130°C、2min之條件下，光阻劑有最佳之圖案轉移效果，而光阻劑C由於具有不錯的熱穩定性 ($T_g = 134.3^\circ\text{C}$) 及較佳之抗蝕刻能力 (IBMA 含量較高)，因此將具有最佳之微影表現及製程特性。光阻劑C以IPA作為顯影劑，如圖39(a)所示，圖形頂端會有圓弧化的現象，這可能與光酸的擴散及揮發特性有關，曝光區頂緣由於光酸擴散不及，加上光酸揮發及與空氣中鹼性物質之中和效應，使得樹脂之脫水交聯反應無法完全，因此在溶解度極佳之IPA顯影劑中，頂緣會有慢慢溶解的趨勢。圖39(b)為光阻劑C以IPA/H₂O = 5/5作為顯影劑時之圖像，由於樹脂對水的溶解度非常低，因而以此濃度作為顯影劑非曝光區將僅有少部份溶解，看不太出來圖案。實驗中調配不同濃度之IPA/H₂O來作為顯影劑，以降低IPA對圖形的破壞，發現於IPA/H₂O = 8/2下有最好的微影表現，此結果與前一部份研究有較類似的特性 [26]。

圖40(a)為光阻劑C以曝光劑量15mJ/cm²、IPA/H₂O = 8/2條件下之微影圖，圖40(b)為光阻劑C以曝光劑量25mJ/cm²、IPA/H₂O = 8/2時之微影圖，隨著曝光劑量的增加，圖案中殘留的部份也會增加，此現象是由於光能量透過光罩後將呈一高斯分佈，兩側能量將會較中央微弱，曝光劑量的提升將可增加受

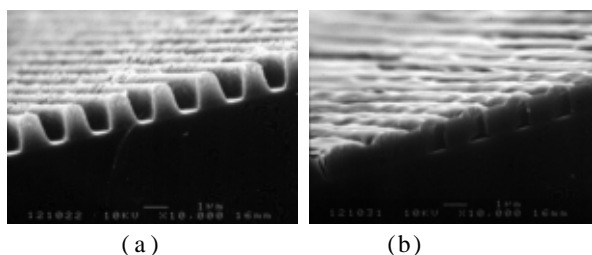


圖 39 光阻劑 C 於不同濃度顯影劑下之微影圖案：(a) IPA，(b) IPA/H₂O = 5/5，曝光劑量 25mJ/cm²，曝後烤130°C、2min

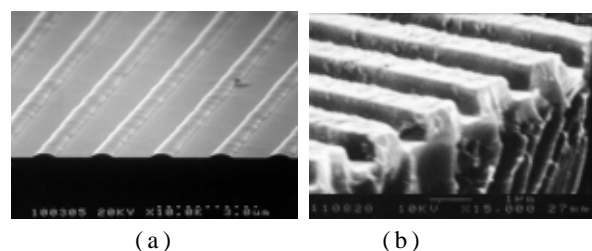


圖 40 曝光劑量對光阻劑 C 之微影影響：(a) 15mJ/cm²，(b) 25mJ/cm²，曝後烤130°C、2min，IPA/H₂O = 8/2顯影20s，水洗10s

光量足夠之範圍，因此會有隨曝光劑量增加使殘存的線寬增加的現象。在以曝光劑量為25mJ/cm²時，將可定義出符合光罩寬度1μm之圖案。

比較第四部份長側鏈H₂C=CH-CH₂-CH₂-CO₂-R系列光阻劑及本部份短側鏈H₂C=CH-CH₂-CO₂-R'系列光阻劑，結果顯示H₂C=CH-CH₂-CO₂-R'系列光阻劑擁有較高之T_g及較佳之熱穩定度，且在仔細調配微影製程參數後，發現具有較佳之微影表現，其所定義的圖案較符合Line/Space = 1/1之勻稱比例，此結果驗證了側鏈縮短的優勢效應。未來，也許可以結合本部份及前一部份之研究成果，嘗試將此側鏈縮短之概念進一步應用在Cycloolefin光阻劑上，以期同時提升光阻劑之熱穩定性及抗蝕刻特性，相信此優勢兼具之末端三級醇短側鏈多環系光阻劑將最具有應用於193nm光阻劑之發展潛力。

7. 結 論

本篇文章針對新一世代IC製程中關鍵化學品：ArF 193nm光阻劑，設計製備正負型光阻劑，並探討製備光阻劑之物性、微影、蝕刻等等，結論如下：

正型 *tert*-Butyl methacrylate 系列光阻劑研究：

- (1) 三級丁酯去保護反應之反應速率與光阻劑內之三級丁酯濃度成正比例關係，去保護反應活化能為130kJ/mol。
- (2) 在同樣的曝後烤溫度條件下，增加光阻劑中IBMA的含量，將會增加光阻劑之T_g及抗蝕刻力，但會造成光阻劑之光敏感度及對比降低；增加光阻劑中TBMA的含量，可增加對比，但光阻劑之光感度及製程容忍度會下降。

正型 *tert*-Amyl methacrylate 系列光阻劑研究：

- (1) 叔戊酯與三級丁酯在去保護溫度及微影性質上相當類似，顯影劑TMAH濃度高低對微影圖形的影響很大，叔戊酯基團並無法增加光阻劑對顯影條件的容許度。
- (2) 不含溶解抑制劑狀況之壓克力叔戊酯光阻劑，僅可利用稀釋TMAH顯影得到微影圖形，但光阻劑內添加膽固醇類溶解抑制劑，將可加寬顯影製程中，對顯影劑濃度及顯影時間的容許度。

負型壓克力光阻劑研究：

- (1) 末端三級醇之壓克力單體，脫水反應速率與光酸濃度及三級醇類之濃度成正比例關係，且光酸會有揮發及去活性效應，速率反應式可由下兩式表示：

$$\frac{[H^+]_0}{[H^+]_f} = 1 - \exp(-I/13)$$

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = 3.52 \cdot 10^{-15} \cdot e^{\frac{-97.3}{RT}} [\text{OH}][\text{H}^+]_0 (\exp(-t/300))$$

- (2) 光阻劑中IBMA成份可提高樹脂之玻璃轉化溫度及抗離子蝕刻特性，而微影圖形亦隨著玻璃轉化溫度之提升而改善；利用異丙醇作為顯影劑，將可得到負型圖案轉移。

負型多環系光阻劑研究：

- (1) 末端三級醇之環烯類樹脂，可作為193nm光阻劑。共聚物Poly (HMMBC-*alt*-MA-IBMA) 內的IBMA成份，可提高光阻之熱穩定度，而單聚物Poly (HMMBC)，較共聚物Poly (HMMBC-*alt*-MA-IBMA) 有更佳之微影表現。
- (2) Cycloolefin光阻劑之抗蝕刻能力較壓克力光阻劑為佳。

負型短側鏈壓克力光阻劑研究：

- (1) 側鏈縮短確實具有提升樹脂T_g及熱穩定性之效應，且光阻劑將隨著熱穩定度的提高而有較佳之微影表現。
- (2) Poly (HMMA_{0.5}/IBMA_{0.5}) 光阻劑在曝光劑量25mJ/cm²，曝後烤130°C、2min，IPA/H₂O = 8/2顯影20秒之條件下，將有最佳之微影表現，具有應用於193nm光阻劑之潛力。

參考文獻

- [1] H. Ito, C. G. Willson, J. M. J. Frechet, M. J. Farrall and E. Eichler, *Macromolecules*, Vol. 23, 1985, p. 509.
- [2] J. V. Crivello, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 23, 1983, p. 953.
- [3] H. Ito, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, Vol. 24, 1986, p. 2971.
- [4] S. C. Fu, H. W. Lin, W. Y. Chiu and K. H. Hsieh, "Study on synthesis and characterization of acrylate photoresists," *J. Appl. Pol. Sci.* (submitted).
- [5] R. D. Allen, G. M. Wallraff, D. C. Hofer, and R. R. Kunz, *IBM J. Res. Develop.*, Vol. 41, 1997, p. 95.
- [6] R. D. Allen, G. M. Wallraff, R. A. Dipietro, D. C. Hofer and R. R. Kunz, *Proc. Amer. Chem. Soc. Natl. Symp.*, Vol. 72, 1995, p. 100.
- [7] R. R. Kunz, R. D. Allen, W. D. Hinsberg and G. M. Wallraff, *Proc. SPIE*, Vol. 1925, 1993, p. 167.
- [8] R. D. Allen, G. M. Wallraff, W. D. Hinsberg, L. L. Simpson and R. R. Kunz in *Polymers for Microelectronics*, L. F. Thompson, C. G. Willson and S. Tagawa, ed., ACS Symposium Series, 1994.
- [9] H. Ito, *Proc. SPIE*, Vol. 3678, 1999, p. 2.
- [10] C. R. Szmanda, J. Yu, G. G. Barclay, J. Cameron, R. J. Kavanagh, R. Blacksmith, P. Trefonas and G. N. Taylor, *Proc. SPIE*, Vol. 3049, 1997, p. 65.
- [11] H. Gokan, S. Esho and Y. Ohnishi, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 130, 1983, p. 143.
- [12] R. R. Kunz, S. C. Palmateer, A. R. Forte, R. D. Allen, G. M. Wallraff, R. A. Dipietro and D. C. Hofer, *Proc. SPIE*, Vol. 2724, 1996, p. 365.
- [13] S. C. Fu, K. H. Hsieh and L. A. Wang, "Effect of a deprotection group on acrylic photoresist", *J. Polym. Res.*, Vol. 6, 1999, p. 2.
- [14] M. Hiro, T. Akahori and S. Tachiki, *Polym. Prepr.*, Vol. 38, 1997, p. 137.
- [15] H. Gokan, S. Esho, and Y. Ohnishi, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 130, 1983, p. 143.
- [16] J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, 1999.
- [17] M. Yamana, T. Itani, H. Yoshino, S. Hashimoto, H. Tanabe and K. Kasama, *Proc. SPIE*, Vol. 3333, 1998, p. 32.
- [18] S. C. Fu, K. H. Hsieh and L. A. Wang, "The kinetics of a negative-tone acrylic photoresist for 193nm lithography," *J. Polym. Sci. B*, Vol. 38, 2000, p. 954.
- [19] E. Richter, K. Elian, S. Hien, E. Kuhn, M. Sebald and M. Shirai, *Proc. SPIE*, Vol. 3999, 2000, p. 91.
- [20] H. Ito, Y. Maekawa, R. Sooriyakumaran and E. A. Mash, *Polymers for Microelectronics*, L. F. Thompson, C. G. Willson, and S. Tagawa, ed., ACS Symposium Series 537, 1994, p. 64.
- [21] H. Ito, *Jpn J. Appl. Phys.*, Vol. 31, 1992, p. 4273.
- [22] M. Yamana, T. Itani, H. Yoshino, S. Hashimoto, H. Tanabe, and K. Kasama, *Proc. SPIE*, Vol. 3333, 1998, p. 32.
- [23] R. A. Ferguson, J. M. Hutchinson, C. A. Spence and A. R. Neureuther, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 8, No. 6, 1990, p. 1423.
- [24] T. Ohfuji, K. Nakano, K. Maeda and E. Hasegawa, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 13, No. 6, 1995, p. 3022.
- [25] T. Ohfuji, M. Endo, M. Takahashi, T. Naito, T. Tatsumi, K. Kuhara and M. Sasago, *Proc. SPIE*, Vol. 3333, 1998, p. 595.
- [26] S. C. Fu, K. H. Hsieh and L. A. Wang, "Negative-tone cycloolefin photoresist for 193nm lithography," *SPIE Meeting*, 2001.
- [27] A. P. Krapcho and E. A. Dundulis, *J. Org. Chem.*, Vol. 45, No. 16, 1980, p. 3236.
- [28] J. A. Berson and D. A. Ben-Efraim, *J. Org. Chem.*, Aug. 1959, p. 4083.
- [29] R. M. Moriarty, C. C. Chien and T. B. Adams, *J. Org. Chem.*, Vol. 44, No. 13, 1979, p. 2206.
- [30] F. M. Houlihan, T. I. Wallow, O. Nalamasu and E. Reichmanis, *Macromolecules*, Vol. 30, 1997, p. 6517.
- [31] H. Gokan, S. Esho and Y. Ohnishi, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 130, 1983, p. 143.



柯正達 (Jeng-Dar Ko) 民國67年生，民國89年畢業於台灣大學化學工程學系，現就讀於台灣大學化學工程研究所碩士班，研究主題為193nm光阻劑。



傅士奇 (Shih-Chi Fu) 民國62年生，民國90年畢業於台灣大學化學工程研究所，取得台大化工博士學位，研究主題為環氧樹脂硬化劑 (碩士論文) 及 193nm光阻劑 (博士論文)。



謝國煌 (Kuo-Huang Hsieh) 民國38年生，民國65年取得台大化工碩士，之後赴美進修，民國70年取得美國底特律大學化工博士學位。民國72年任職台灣大學化工系副教授，於民國78年升任化工系教授迄今。目前研究領域包括：互穿型網狀結構體之合成及其複合材料、生醫材料合成及其特性、導電性高分子材料，及深次微米IC光阻之合成及其特性。