



申請日期	89.11.22
案 號	89124713
類 別	發明

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	光阻劑之 UV-輔助的化學改性
	英 文	UV-assisted chemical modification of photoresist
二、發明 人	姓 名	(1)羅伯特 道格拉斯 摩荷得洛 (2)約翰 史考特 哈洛克
	國 籍	美 國
	住、居所	(1)美國.麻薩諸塞州 21784,賽可斯維爾,諾瑞斯街 7380 號 (2)美國.麻薩諸塞州 20854,波多麥克,康尼斯頓街 10313 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	艾克塞利斯科技公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國.麻薩諸塞州 01915,比佛利市,櫻桃丘道 55 號
	代 表 人 姓 名	布萊恩 R. 貝克曼

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

美國（地區） 申請專利，申請日期：1999.12.02 案號：09/452,878，☒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

五、發明說明（ 1 ）

發明領域

本發明係關於一種改變光阻劑之物理及化學性質之方法。尤其是，本發明係關於改變經曝光與經顯影光阻劑形體之物理及化學性質。

發明背景

在製造積體電路之例中，半導體晶圓典型被塗覆上光阻劑。紫外線光係通過乾淨與不透明之預定形體之光罩，其可隨後被轉移到光阻劑。光阻劑因 UV 曝光而化學改變。這些改變典型改變光阻劑之溶解度性質。因為改變溶解度性質，在顯影期間，可去除部分光阻劑，導致由光罩決定之光阻劑形體圖案於晶圓上。

在定義並顯影光阻劑形體圖案之後，可然後處理晶圓。處理可依據數個處理步驟進行，其包括將由圖案決定之區域蝕刻，摻雜雜質及/或其它處理。然後可去除所有或部分光阻劑形體。定義光阻劑形體之光罩並且在晶圓上進行處理之方法可被重複，直到製造出所欲積體電路裝置。

朝向較小次微米形體尺寸之嚴苛驅策力仍持續。較小形體尺寸已導致更多且更快元件被包含在所給定尺寸之晶片中。然而，較小形體尺寸已在微影處理中產生無數技術上挑戰。

技術挑戰包括發展及進行能精確並再現地產生所欲小微影結構之材質及方法。一種方式為包括利用較小光波長以曝光光阻劑。較小波長已使解決較小形體成為可能。然

五、發明說明 (>)

而，光阻劑需要能與光交互作用以產生所欲結果，例如改變光阻劑之溶解度性質。

基於酚醛清漆樹脂之傳統 I-線光阻劑已良好作用使形體尺寸降至約 0.35 μ m。在此類樹脂中之芳基密度係典型提供適當電漿蝕刻阻抗。然而，新穎聚合物及光成像機制已被設計成能克服與低於此程級之光學解析度有關之問題。

因為 I-線波長光(約 365nm)導致在溶解小於約 0.35 μ m 之形體尺寸上有不利繞射影響，約 248nm 及約 193nm 之光，即深 UV(DUV)光，被逐漸增加用於微影中。然而，來自已知光源之該等波長下之光強度係大大低於 I-線。利用該等波長之光阻劑係典型習知為深 UV(DUV)光阻劑。

基於“化學放大”機制之 DUV 光阻劑已因其高敏感度而漸漸流行，並被論證能溶解在約 0.25 μ m 及更小之圖案。這些系統係基於聚(乙烯基酚)聚合物或共聚物，其中酚或羧酸基係被可化學分裂以再生成酚或羧酸之部分所部分“嵌段”或保護。藉此，DUV 光阻劑提供顯影用之溶解度差異。

光酸產生劑(PAG's)提供用於催化分裂反應之強酸 UV-活化來源。該催化機制為這些系統之高敏感度之主要原因。然而，聚合物本身比起 I-線光阻劑係較少電漿蝕刻阻抗，因為在聚合物中較少濃度芳基所致。在 DUV 曝光波長下，像是在 I-線光阻劑中之高芳基聚合物仍不夠透明。

較新 193nm 光阻劑顯現出前述問題至較大程度。這部分是因在這些聚合物中缺乏或幾乎缺乏芳基，其是與芳基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (7)

被極高 193nm 光吸收有關。

基於環烯烴聚合物之新類型 193nm 光阻劑已被發展成著重在蝕刻選擇性之問題上。然而，該等較新之蝕刻性能仍比 I-線光阻劑差。

研究者已進行大幅努力在研究化學結構與電漿蝕刻抵抗之關係。除了下述說明之少數後成像方法之外，大部分注意力係關於生成蝕刻抵抗於原光阻劑聚合物中。通常，後成像方法之結果包括折衷妥協微影品質。

通常，光阻劑被加以高溫處理。因為光阻劑會在曝於高溫期間達到玻璃轉換溫度或基本上熔化，該處理可引致包括由光阻劑形成之形體流動或變形之問題。一種降低在光阻劑高溫電漿蝕刻期間可能發生之流動或變形之方法係習知為光安定作用。光安定作用典型在光阻劑圖案生成之後及在蝕刻及/或離子植入之前進行。

一種導致較快安定作用時間之光阻劑安定作用之較佳方法係揭示於 USP 4548688 中，其全文係併入於此為參考。在較佳方法中，光阻劑被曝於 UV 輻射下，同時依因曝於輻射下所引起之聚合程度增加而定以提升溫度。另外，在曝光期間於任何瞬間所提升之溫度係保持在低於該瞬間下之光阻劑流動溫度。

光安定作用已對 I-線光阻劑之處理產生優點，及對深 UV 光阻劑產生某些益處。該益處似乎是起因於發生尤其導致光阻劑流動之交聯反應。參見 Jordhamo and Moreau, DUV Hardening of DUV Resists, SPIE, Vol. 2724, pp.

五、發明說明 (4)

588-600 (1996)，其全文係併入於此為參考。

儘管 DUV 光阻劑之光安定作用產生有益影響，在光安定期間，仍有為形體收縮形式之嚴重不利影響存在。如下述討論，收縮導致後續處理之許多問題並與最後裝置結構有密切關係。圖 1 說明由光阻劑形成之形體如何在處理期間收縮。

收縮顯然起因於多個與 DUV 類型光阻劑有關之因素。深 UV 光阻劑樹脂，典型為羥基苯乙烯聚合物或共聚物通常具有較高分子量及比用於 I-線光阻劑中之酚醛清漆樹脂有要高之玻璃轉換溫度。結果，前者無法如後者般在塗覆處理期間有效密實。無效率密實似乎導致在光阻劑中實質量之自由體積。

在隨後為形體生成之熱處理(例如光安定作用)期間，光阻劑中之自由體積可被消除，因為聚合物鏈被更有效密實，導致收縮。同時，所捕捉溶劑亦可被釋出，並進一步使物質損失。而可能為最重要的，光安定作用或在足夠高溫下之任何熱處理可導致光酸產生劑之分解。PAG 之分解會導致強酸生成及在光阻劑聚合物上溶解抑制基之脫保護作用(deprotection)。其可導致進一步物質損失，及進一步收縮。在某些深 UV 光阻劑系統中於一維方向達到 20%之收縮並不常見。

已建議許多消除光阻劑形體之收縮問題。根據同申請 US 申請案號 08/924096 中所述之方法，其係用於控制用於減低光阻劑中所生成之形體收縮之胺毒化，其揭示內容之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (✓)

全文係併入為參考，光阻劑之收縮在所給定之條件下被量測或被分布。然後，微影光罩被設計成將收縮納入考量。

說明於共申請 US 專利申請案號 08/943,623 之另一研究係關於在胺，如氨氣存在下之光安定作用，其全文係併入於此為參考。其機制係關於所生成光酸之中和反應，藉此避免從光阻劑中脫保護作用及物質損失。

根據其它以臨界尺寸(CD)控制及以 DUV 光阻劑之蝕刻選擇性來避免問題之努力上，已設計多層方法係關於經成像光阻劑之選擇性矽烷化作用，接著氧氣反應離子蝕刻(RIE)乾顯影。該方法係說明於 Seeger et al., In Thin-film imaging: Past, present, prognosis, IBM Journal of Research & Development, Vol. 41, No. 1/2 (1997)。這些方法已被主要發展用於 I-線類型光阻劑並包括多數處理步驟。

又其它努力為嘗試直接以 CD 控制及藉使用光阻劑圖案之化學處理以解決此問題。USP 5173393 說明此種方法。這些方法係仰賴外部施加化學物與光阻劑之吸收與熱反應。光阻劑聚合物及所施加化學物兩者包括熱反應基團。說明於 USP 5173393 中之光活化化合物不是使用於化學放大深 UV 光阻劑中之光酸產生劑之類型，而為用於 I-線光阻劑中之鄰醌二疊氮化物類型化合物。USP 5173393 亦關於使用含芳基之所施加反應物。

發明摘要

本發明係關於一種改變經曝光及經顯影光阻劑形體之

五、發明說明 (6)

方法。光阻劑形體係曝於至少一化合物上，該化合物將與至少一化合物自身及光阻劑之至少一成分反應。反應發生於存在有光阻劑之至少一成分下。光阻劑形體係在選自將光阻劑形體曝於至少一化合物之前，同時及之後所組成之族群中之至少一時間的期間內曝於引發反應能量中。

另外，本發明係關於一種用於形成半導體裝置結構之方法。光阻劑層被沉積在半導體基材上。形體之圖案被曝於光阻劑中。光阻劑形體被顯影。另外，光阻劑形體係曝於至少一化合物中，該化合物將與至少一化合物自身及光阻劑之至少一成分反應。反應發生於存在有光阻劑之至少一成分下。再者，光阻劑形體係在選自將光阻劑形體曝於至少一化合物之前，同時及之後所組成之族群中之至少一時間的期間內曝於引發反應能量中。

再者，本發明提供經改變曝光並顯影光阻劑，其包括光阻劑及被鍵結至或含於光阻劑中之至少一化合物。

本發明之又一目的及優點將從下述詳細說明而使熟於該項技術者詳細明白，其中藉由進行本發明最佳模式之說明方式以顯示並說明本發明較佳具體實施利。如將瞭解，本發明能有其它及不同具體實施例，而其它多數細節能在各種不同顯著方面上進行修飾，而不脫離本發明。因此，圖式及說明係被認為說明用而非為限制用。

圖式簡單說明

本發明之前述目的及優點當考慮所附圖式時而變為更

五、發明說明 (7)

清楚明白，其中：

圖 1 代表於基材上所生成光阻劑之形體之剖面圖，其中光阻劑形體已在處理時收縮；

圖 2 代表於基材上所生成光阻劑之形體之剖面圖，其中根據本發明，化學物已抵消在圖 1 中所顯示之收縮；

圖 3 代表說明膜厚度之百分比改變與時間之關係之圖式；

圖 4 代表說明根據本發明方法之具體實施例所處理之通道之立體圖顯微照片；

圖 5 代表說明未經根據本發明方法所處理之通道之剖面圖顯微照片；

圖 6 代表說明膜厚度之百分比改變與溫度之關係之圖式；

圖 7 代表說明膜厚度之百分比改變與時間之關係之圖式；

圖 8 代表根據本發明之方法所處理之光阻劑之成對線 (paired line) 在後曝光烘烤處理之前之剖面圖顯微照片；

圖 9 代表根據本發明之方法所處理之光阻劑之成對線之剖面圖顯微照片，其中利用處理圖 8 所顯示之成對線並加以後曝光烘烤處理；

圖 10 代表未根據本發明之方法所處理且未加以後曝光烘烤處理之光阻劑之成對線之剖面圖顯微照片；

圖 11 代表未根據本發明之方法所處理卻加以光安定作用之光阻劑之成對線之剖面圖顯微照片；

五、發明說明 (8)

圖 12 代表說明根據不同狀況所處理之光阻劑之不同群組線之厚度的圖式；

圖 13 代表根據本發明之方法所處理之光阻劑之成對線在後曝光烘烤處理之前之剖面圖顯微照片；

圖 14 代表根據本發明之方法所處理之成對線之剖面圖顯微照片，其中處理圖 13 所示之成對線並加以後曝光烘烤處理；

圖 15 代表說明為未經根據本發明之方法處理且未被加以後曝光烘烤處理之成對線之剖面圖顯微照片；

圖 16 代表說明厚度百分比改變與光阻劑塗覆於晶圓上並根據本發明狀況處理之時間之關係圖式；

圖 17 代表說明厚度百分比改變與光阻劑塗覆於晶圓上並根據本發明狀況處理之時間之關係圖式；

圖 18 代表形成於未經處理光阻劑上之通道的頂部圖式；及

圖 19 代表在根據本發明之具體實施例所處理之光阻劑中之通道頂部圖式。

發明詳細說明

本發明之發明人已確認一種影響光阻劑之物理及化學性質以達成在處理光阻劑並形成半導體結構之特定目標上之方法。本發明之目標可包括增加蝕刻阻抗，臨界尺寸控制及其它等。藉由控制光阻劑之物理及化學性質，本發明使如所預期並精確產生具有所欲尺寸之光阻劑形體之所欲

五、發明說明(9)

圖案成為可能。結果，半導體裝置結構可精確地且如預期般形成於半導體晶圓上。

如前所述，圖 1 說明由光阻劑所形成之形體，在光阻劑中，形體已在處理期間收縮。另一方面，圖 2 顯示本發明之具體實施例之影響，其中收縮已被抵消。化學物可在根據本發明之處理期間，如由”C”及箭頭所指示般進入與離開光阻劑。

本發明之一方面可使光阻劑最佳化用於微影術解析中，同時避免與嘗試併入蝕刻阻抗官能性到光阻劑聚合物中有關的折衷妥協。根據本發明，在光阻劑形體之圖案顯影並形成之後，具有不適當蝕刻阻抗之光阻劑可以在例如於氣體、蒸氣及/或液相中之化學物與反應引發能量結合下處理。反應引發能量可包括其它形式，光子、離子及/或電子。光子可被包括在紫外線(UV)、X-射線及/或電磁輻射之其它形式中。處理亦可包括將光阻劑曝於高於室溫之溫度下。處理因此可以控制模式以轉移光阻劑形體至所欲終端臨界尺寸(CD)。同時，形體可轉移成高度抗蝕刻結構。

在根據本發明處理之後，光阻劑之尺寸可在取決於處理之目標下來變化。與未經本發明處理下或在進行此處說明之任何光安定處理之前之形體相較下，本發明可導致形體具有較大、較小或實質上相同尺寸。

本發明亦提供增加電漿蝕刻阻抗及/或改良經成像及經顯影光阻劑圖案之臨界尺寸控制之方法。本發明已完成藉由控制使用可擴散到光阻劑聚合物中之化學物以在蝕刻阻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明（\o）

抗及/或臨界尺寸控制上之獲得改良。化學物可存於光阻劑之表面上及內部。化學物之反應可致使光阻劑熱安定及/或蝕刻阻抗。

化學物經歷及/或被導致以經歷與光阻劑聚合物或與其自身之反應。對化學物曝光的進行可在 UV 照射，e-束照射，離子轟擊及/或曝於其它能量及視需要曝於熱之前，同時及/或之後。

本發明之方法之具體實施例被設計成為市售可得 DUV 光阻劑，其已主要被最適化以用於欲使用在具有因收縮或不令人滿意蝕刻阻抗之隨後處理步驟(如蝕刻)中的微影品質。藉由使光阻劑形體更為強硬而不須與微影解析度妥協，可具有數個優點。再者，本發明可消除與諸多步驟有關之多層計劃之需求，因此可在處理成本及費用上大幅降低。例如，矽烷化處理可包括與轉移光阻劑影像到另一個上有關之另外步驟。

實際上，若處理取代傳統硬烤或光安定步驟時，本發明不需要額外步驟。化學曝光可於單一器具中而於光安定作用期間發生。因為光安定作用包括對 UV 輻射曝光，光安定作用可提供對 UV 輻射曝光。儘管對 UV 輻射之額外曝光可能是一種情況，仍不需要進行對 UV 輻射之額外曝光。

傾相信可經由通道之組合以對光阻劑增加蝕刻阻抗。在最簡單之例中，在進行蝕刻之後，避免或減少因酸催化或熱脫保護作用所引起之光阻劑之物質損失係可提供經降

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明 (\ \)

低的淨損失。

另外，將物質加到光阻劑形體中可提供於蝕刻後較少淨損失，即使所加入之量不比起始光阻劑更有蝕刻阻抗。若光阻劑已被光安定化作用，伴隨收縮以形成經交聯、抗蝕刻結構(其中物質及體積可被加入以使光阻劑形體回到原來大小)時，加入物質為尤其有效。可在高度及/或寬度上使大小上增加。

光阻劑聚合物之交聯可因在分子量及玻璃轉換溫度(T_g)上有效增加以提供在蝕刻阻抗上實際增加。此機制係討論在 Kishimura 等人之*光阻劑基底聚合物之乾蝕刻阻抗及其進步性*，SPIE，第 3049 冊，第 944-954 頁(1997)，其揭示內容之全文係併入為參考。交聯作用部分是從光安定作用或 e-束硬化處理中所觀察到在蝕刻阻抗上改良之因。

交聯亦可在藉由加入能交聯光阻劑之化學物之本發明之例中完成。最後，加入本身比光阻劑聚合物更具有蝕刻阻抗之物質可藉由降低真實蝕刻速率以更有效增加蝕刻阻抗。不管所加入之物質或任何其它作用為何，至少一化合物與其自身，光阻劑及/或光阻劑內物質之反應可增加光阻劑之蝕刻選擇性。此可比蝕刻處理容許更多控制。

本發明之 UV，e-束及/或離子照射可提供處理一重要因素，因為其可提供外部施加化學物以與光阻劑之成分或與其自身反應之機制。根據本發明之方法可在高於室溫之溫度下進行。然而，在不需要相同類型之照射下，假若能量作為引發機制時，處理可能較不成功。同時，當只仰賴

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (17)

熱時，可能經歷反應之化學族群之選擇可具有更多限制並必須小心符合具有特定官能基之光阻劑樹脂。例如，USP 5173393，其全文係併於此為參考，說明一種使用能與外部施加芳族胺類反應之酞或環氧官能基光阻劑聚合物以處理 DUV 光阻劑之方法。而此方法需要使用特定類型光阻劑(其經常於微影與蝕刻阻抗之間取得結構上妥協)的限制。因此，揭示於 USP 5173393 中之方法可能不是一般性或最佳有效。

根據本發明之一具體實施例，在與化學物處理之前，光阻劑以 UV、e-束，離子轟擊及/或熱能處理。在液體能塑化光阻劑聚合物之例中，聚合物可以蒸氣或液體形式施加，若光阻劑形體在 UV 及/或熱處理之前尚未被交聯時，光阻劑形體會流動。更重要地，前述能量處理導致在光阻劑中發生化學改變，其可使外部施加化學物經歷反應。

根據此具體實施例之一尤其實施例，UV 照射影響 PAG 分解以產生強酸。然後，酸可供作例如陽離子聚合作用使用之引發劑。根據此具體實施例之另一實施例，自由基之形成可提供自由基引發聚合作用或其它化學反應之位置。

另外，UV 照射可容許另一反應機制之可能性。在光阻劑成像被曝於蒸氣相之例中，能光激發作用之化學物、光阻劑及蒸氣氣氛可以 UV 光照射以產生可隨後擴散到光阻劑中並與光阻劑反應之反應物種。該機制為特別有利的，若蒸氣相化學物於實質上被光阻劑吸收之波長下吸收光

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明（ㄈ）

激發 UV 光之例中。典型地，若在 UV 照射之前，化學物被先吸收入光阻劑中時，光激發作用會因與基質競爭吸收之因而不有效。

依 UV 照射而定，交聯反應(其典型在取決於光安定作用下發生於深 UV 光阻劑中)仍可被曝露到發生某一程度。加入反應性化學物到光阻劑結構中，可完成此處說明之本發明之額外有益功效。這些影響可包括以在形體尺寸上最小收縮及/或控制光阻劑形體尺寸所增加的蝕刻抵抗。

根據本發明之方法包括將光阻劑形體曝於至少一化合物下，該化合物將與至少一自身化合物以及光阻劑之至少一成分反應。至少一化合物係典型為流體。換句話說，至少一化合物可為氣體及/或液體。同時，至少一化合物為蒸氣。

任何一或多數化合物可被利用於根據本發明之方法中。如前所提，化合物可與其自身、光阻劑及/或光阻劑中之一或多個物質反應。化合物可與光阻劑反應並鍵結。

光安定作用可如本發明之一部份以進行或與本發明分開進行。光安定作用可產生此處說明之酸。化合物可與酸反應。另外或或者，酸可催化化合物與自身、光阻劑及/或光阻劑中之物質之反應。

光安定作用可以其它方式作用以影響本發明之結果。根據具體實施例，光安定作用於光阻劑中產生自由基。自由基催化至少一化合物與自身之反應。

可根據本發明利用之化合物之性質可導致其它反應。

五、發明說明 (14)

例如，UV 照射或其它關於光阻劑及至少一化合物之能量可導致至少一化合物光解以形成能與光阻劑反應之自由基。根據另一具體實施例，至少一化合物可依 UV 輻射或曝於其它能量之照射而經歷鍵結斷鏈。鍵結斷鏈可產生自由基。例如，至少一化合物之性質可為使得藉由鍵結斷鏈所產生之自由基為苯基自由基。苯基自由基能與其它芳族環偶合。

至少一化合物可與光阻劑中之不同部分之分子反應。例如，至少一化合物可與光阻劑內之酚系基團反應。至少一化合物可與光阻劑分子之其它部分反應。例如，至少一化合物可與於光阻劑分子上之芳族環或羧酸基團反應。

前述說明提供一些反應實施例，該反應可與至少一化合物發生。可根據本發明利用之化合物之一些實施例包括環氧化物、乙烯基醚、呋喃、香豆素、印、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯、芳基鹵化物、鹵化矽烷、炔類、烯類、環醚類及二氧化硫。前述基團之任何成員可被利用於根據本發明中，只要所選擇之成員對光阻劑產生所欲影響。

若至少一化合物為丙烯酸酯時，丙烯酸酯之實施例可包括甲基甲基丙烯酸酯及苯基甲基丙烯酸酯。可被使用於根據本發明中之腈之實施例為甲基丙烯腈。另外，可根據本發明利用之烯類及炔類之實施例為乙烯、丁二烯、乙炔及印。

在一些例子中，至少一化合物可基於於化合物上存在特定基團之下來選擇。例如，至少一化合物可包括乙烯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(5)

單體。乙烯基單體可包括乙烯基醚單體。根據一些具體實施例，乙烯基單體包括芳族基團。另一乙烯基單體可具有之品質為乙烯基單體可為高度揮發或氣體。包括乙烯基單體之化合物之實施例為茚、2,3-苯並呋喃、苯基乙烯基醚、甲基乙烯基醚及 2,3-二氫呋喃。

至少一化合物可包含之其它基團為環氧-官能基單體。根據一些具體實施例，環氧-官能基單體為高度揮發或氣態。環氧-官能基單體之實施例包括(2,3-環氧丙基)苯，環氧乙烯及環氧丙烯。

至少一化合物可包括各種不同之單體。單體可包括丙烯酸系單體、苯乙烯單體及/或丙烯腈單體。

在較廣術語中，至少一化合物之一些具體實施例可包括光不安定鍵。同時，至少一化合物可包括至少一蝕刻抵抗結構。蝕刻抵抗結構可包括芳族環、環或多環烴類，如原冰片烯基。

根據某些特定實施例，至少一化合物為芳基鹵化物。芳基鹵化物之實施例包括碘苯、溴苯及氯苯。

再者，至少一化合物可包括至少一氯矽烷。氯矽烷之實施例包括二甲基苯基氯矽烷。

再者，至少一化合物可包括炔基及/或至少一芳族環。炔類可包括苯基乙炔及丁二炔。

本發明人已預期出能改良例如 CD 控制及在深 UV 光阻劑中減少蝕刻損失之各種不同化合物與反應機制。可使用能使化學物擴散入經顯影光阻劑形體中並然後導致形體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (16)

經歷反應而以此方式使化學物不能從光阻劑中擴散出之任何 UV、e-束或離子轟擊輔助方法。在隨後處理步驟，尤其電漿蝕刻所預期之條件下，該處理能降低收縮並因此改良 CD 控制並在電漿蝕刻期間藉由增加光阻劑材料對反應蝕刻化學物之阻抗以同時降低淨形體損失。只藉由實施例之方式，能影響所欲結果之數個化學方法係說明如后。

一般來說，本發明包括以至少一化合物處理經曝光及經顯影之光阻劑形體。光阻劑形體曝於至少一化合物之總時間可為約 5 秒到約 1 小時。當然，必需達成所欲影響之任何時間都可被利用。

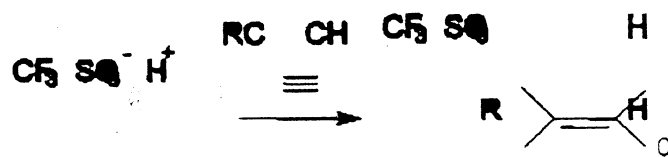
光阻劑形體及至少一化合物係曝於為 UV 輻射、e-束或離子轟擊或其它能量形式之能量中。UV 或其它能量可連續或間歇地被施加。光阻劑形體及至少一化合物被曝於紫外線輻射中之總時間可為約 5 秒至約 5 分鐘。UV 輻射或其它能量形式可具有固定或可變強度，其典型在約 10mW 到約 1W 之範圍內。

在 UV 或其它能量曝光之前、期間及/或之後的至少一時間中，光阻劑形體及至少一化合物亦可曝於高於室溫之溫度下。正如 UV 或其它能量曝光般，提升溫度曝光可為連續或間斷。典型地，光阻劑形體被曝於高於約 20°C 至約 250°C 之溫度下。更典型地，溫度為高於約 20°C 至約 200°C。不論具體實施例利用連續或斷續對提升溫度連續或間段曝光，光阻劑形體及至少一化合物被曝於提升溫度之總時間係典型為約 5 秒至約 1 小時。

五、發明說明 (1)

根據一具體實施例，可使用能在低於光阻劑之脫保護溫度下不可逆地分裂所生成之光酸之至少一化學物。化學物之類型相類似於使用氨及其它胺類，其為 US 專利申請案號 08/943,623 之主題，其全文係併入於此為參考，但不會受到因在胺與酸之間之酸鹼反應之可逆性所引起的熱安定性問題之困擾。

適用於本發明目的之化學物之一實施例為乙炔。一般，乙炔可於低溫下經歷與三氟甲烷磺酸之輕易的加成反應。參見 J. AM. CHEM. SOC., 96 (4), 1100 (1974)。反應係顯示如下：



三氟甲烷磺酸為因光酸產生劑之光反應所引起之光酸的代表。乙炔為具有可至許多聚合物中之高擴散度之非常小分子並提供在室溫下作為氣體之優點。不只有酸質子在方法中不可逆地鍵結，藉此避免酸催化脫保護作用並降低因收縮所引起之形體尺寸損失，尤其是所加入到光阻劑中之物質為乙炔加成產物形式。乙炔及其它炔類被預期可反應以形成組成物，其因這些化合物中之高碳:氫比例而為高度蝕刻阻抗。

進行根據本發明之另一方法，可使用能預期 UV 輔助

五、發明說明(8)

加成到光阻劑聚合物中之任何數種化學試劑。在此，加成可被瞭解為與聚合物之化學反應並與其結合之化學反應。此方法之一特殊例子為化學試劑可與於聚合物上超過一位置反應，其導致交聯及因此增強蝕刻抵抗。

在另一例中，加入物質到光阻劑結構中。所加入之物質亦可導致在電漿蝕刻之後的結構損失之降低。膨脹可包括收縮的淨損失及光阻劑形體具有大於導致任何收縮之任何處理之前的尺寸之情況。

光阻劑形體可被膨脹至一尺寸，其大於本發明具有或不具有添加物質之結果所形成之尺寸。在進行完處理之後，光阻劑形體之至少一物理尺寸大於在光阻劑顯影之後的相對應物理尺寸。例如，光阻劑形體可在平行於光阻劑所沉積之表面之至少一方向上膨脹及在垂直於光阻劑所沉積之表面之方向上膨脹。

光阻劑之膨脹可具有對光阻劑形體內之開放空間，光阻劑形體之間及/或相鄰於光阻劑形體之任何空間有相反影響。例如，若光阻劑膨脹時，被光阻劑形體所環繞之通道將收縮。

經控制膨脹為收縮之相反物，尤其是當晶圓之表面面積維持幾乎完全覆蓋光阻劑而經成像區域為在光阻劑中實際有洞。這些洞最常被指為接觸洞(contacts)或通道。這些”洞”成像提供一方法，其為藉由經由在光阻劑中之洞蝕刻在光阻劑下之所暴露材料以用於連接一層到另一層上，直到達到在被蝕刻之材料下之層。

五、發明說明(9)

藉由維持或控制膨脹光阻劑以消除光阻劑”收縮”之自然趨勢，接觸洞或通道將自然維持其原來形狀及尺寸或變為更小。亦即，在直徑上及在高度成長上將變為更小。因為接觸洞及通道為圓通道，膨脹，尤其是收縮一般會對稱化。

另外，前述線或區域形體亦可在高度、長度及寬度上被控制膨脹。這些形體可為”預收縮”且然後膨脹回其原先尺寸或較大，而在取決於所施加之程序處理而定下。

圖 18 及 19 說明膨脹對接觸洞之影響。圖 18 說明經曝光及經顯影之光阻劑，其導致在光阻劑中有通道之存在。另一方面，圖 19 說明形成於光阻劑中之通道，其中光阻劑已根據本發明之具體實施例處理。如可從比較圖 18 及 19 中可發現，顯示於圖 19 中之通道係小於圖 18 中所顯示之通道。

一能控制由根據本發明之光阻劑所製成之形體之尺寸之一大優點為，例如若具有說明於圖 18 中之尺寸之通道是代表光學微影之限制及具有顯示於圖 19 中之比較尺寸之通道為不可成像時，膨脹所環繞光阻劑可使具有如說明於圖 19 中之尺寸之通道生成。

根據另一具體實施例，能聚合反應及/或加成至光阻劑聚合物上之反應基之任何不同乙烯基類型單體可被擴散到光阻劑中。在強酸從光引發 PAG 分解之前或之後產生時，其可引發聚合反應及/或加成至聚合物中。在二或多官能單體之例中，可發生某些交聯。

五、發明說明 (70)

乙烯基醚尤其適用於由強酸催化劑所引發之聚合反應。基於此技術之 UV 可硬化塗料為市售用於許多應用中。乙烯基醚將主導自我聚合，但也能與醇類經歷酸催化加成反應。深 DV 光阻劑聚合物包含能經歷與乙烯基醚反應之酚基，因此碇系(anchoring)生長聚合物鏈於光阻劑基質中。

根據典型實施例，乙烯基單體可包含能對電漿蝕刻阻抗之基團。例如，乙烯基單體可包括芳族基團。該單體之實施例包括但不限於印、苯並呋喃及苯基乙烯基醚。

根據又另一具體實施例，可使用高度揮發或氣體單體。利用該單體可使達到於光阻劑結構周圍高化學物濃度更為容易，因此有助於擴散動力學。該揮發性單體之實施例包括具有約 5°C 到約 6°C 之沸點之甲基乙烯基醚，及具有約 54°C 到約 55°C 之沸點之 2,3-二氫呋喃。

另一種能經歷酸催化聚合反應及/或加成至光阻劑聚合物中之類型之單體包括環氧-官能基化學物。如乙烯基醚，環氧-官能基單體已發現商業上用於 UV-可硬化塗料中。實施例包括同時包含抗蝕刻結構，如(2,3-環氧丙基)苯及非常揮發性或氣體化學物，如環氧乙烯或環氧丙烯等。

根據又一本發明方法之另一實施例，有可能利用自由基在依 UV 照射而定之下而產生於光阻劑基質中之事實。參見 Jordhamo 及 Moreau, SPIE, Vol. 2724, p. 588。該自由基可被用來引發自由基可聚合單體之聚合反應。該單體之實施例包括丙烯酸系單體，如甲基甲基丙烯酸酯，如苯乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (7)

烯及丙烯酸腈。後兩者分別代表含蝕刻阻抗之單體及非常揮發性之單體。

許多自由基可聚合單體之引發可只由 UV 照射以產生。不論只由 UV 照射或與其它元件如熱或酸之存在之組合的結果，於 UV 照射之前、同時或之後的單體被烯收入光阻劑結構中可導致能引發聚合反應之自由基的生成，藉此固定所加入單體到光阻劑結構中。

利用能自我聚合之單體之一優點為不需要化學配比控制。在與光阻劑聚合物反應之化學機制中，如說明於 USP 5173393 中，有可能使用過量化學物，該化學物為不能在所有可達到反應性聚合物位置已被消耗之後反應。在此例中，揮發性物質可維持在光阻劑中並導致當其被排出時的隨後處理問題。

再者，化學處理之化學配比量不足以填充自由體積並適當安定光阻劑形體以抗實質收縮。使用自我反應化學物，可發生基本完全反應，不論被擴散到光阻劑中之物質品質為何，因此於臨界尺寸提供更多控制及蝕刻阻抗。

根據本發明方法之又一實施例，可使用在 UV 照射下對光解敏感而會形成能與光阻劑聚合物反應之自由基之各種不同化學物。這些化學物包括光不安定鍵。典型地，利用根據本發明中之此類型物質包括蝕刻阻抗結構。蝕刻阻抗結構包括芳族基。這些化合物之實施例包括芳基鹵化物。芳基鹵化物之實施例包括碘苯，溴苯及氯苯。

這些化學物可在照射下經歷鍵結斷鏈。苯基自由基可

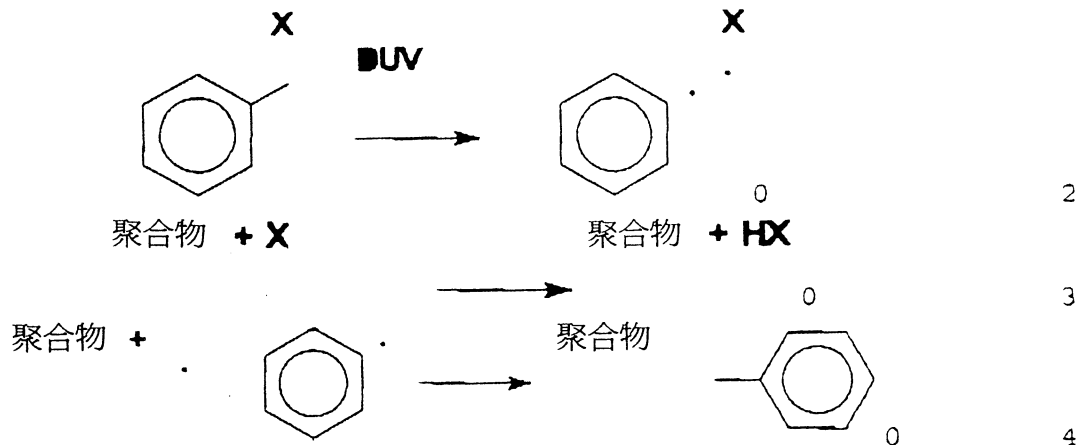
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (7)

由鍵結斷鏈所導致。苯基自由基可與其它芳族環，如發現於 DUV 光阻劑聚合物中之芳族環偶合。



其中 X 為 Cl, Br 或 I。

在實施例中之結果可為具有高密度芳族環之聚合物，因此，改良蝕刻阻抗。其它合適化學物包括氯矽烷。可使用任何氯矽烷。氯矽烷之實施例為二甲基苯基氯矽烷。

本發明具體實施例前面敘述說明能符合本發明要求之寬廣不同光化學反應機制。許多其它化學機制亦可得，某一些可經由多重機制反應。化學機制之另一實施例係說明如后。

二氧化硫為可被利用作為根據本發明化學物其中之一之化合物。二氧化硫為可經歷與光阻劑聚合物反應之多用途試劑。例如，二氧化硫可被加到以碳為主之自由基(如在光安定作用期間所生成者)中以形成亞磺酸鹽或在氧存在下形成磺酸鹽基團。

五、發明說明 (x3)

二氧化硫在標準溫度及壓力下為氣體並具有在許多有機聚合物中良好擴散度及溶解度。二氧化硫化學加成到有機聚合物中為有效加入物質之方式。二氧化硫之分子量為 64。

根據另一機制，二氧化硫可藉由與烯烴(如當脫保護作用發生時所產生者)共聚合反應以形成聚磺酸。根據另一反應機制，二氧化硫與**醌**自由基(例如在光安定作用期間所產生者)組合可導致芳族**磺**鍵結。在任何例子中，收縮在物質被加入以增加蝕刻阻抗的同時被降低。

能經由多重機制反應之化學機制之另一實施例包括含炔官能基之化學物。這些化合物係以其作為不可逆酸捕捉劑之角色而被討論於下。炔類亦可吸收 UV 光，導致自由基生成。所得自由基可經歷各種不同反應，如自我聚合反應及/或加成反應到芳族基(例如發現於光阻劑聚合物中之芳族基)上。

同時包含反應性炔基及芳族環之化學物可尤其有效於增加光阻劑形體之蝕刻阻抗。該化合物之實施例為苯基乙炔。

又另一機制(藉此特定炔系可光化學反應)係以丁二烯為例說明。丁二烯吸收約 124nm 或約 147nm 之光以形成 C₂(元素碳)及乙炔。元素碳具有極高電漿蝕刻阻抗，如將從以碳:氫比例為主之模式中預測出。

所欲及/或有利為利用特定規格儀器以進行光阻劑形體之化學、熱及/或照射處理。根據具體實施例，裝置可包括

五、發明說明 (74)

密閉室。室可包括熱控制夾盤。照射可以具有波長輸出適合所欲光反應之可控制、可變化強度 UV 來源來進行。

亦可能為所欲為在次大氣壓下進行程序之至少一部份。因此，用於進行根據本發明方法之裝置可包括以真空泵抽空室之機制。真空泵可因數種原因而為合意的。

典型地，根據本發明之方法可在約 1torr 到約 100torr 大氣壓力下進行。至少一化學物在利用於方法中之條件下為氣體、液體或蒸氣。

理由之例子包括假若大氣會對所欲反應有退化影響時，氧氣及空氣必須從處理室移除。同時，導致於室中形成真空可提供一有助於以在室溫及壓力下為液體之化學處理以生成蒸氣之方式。再者，在室中抽成真空之能力可使氣體及蒸氣在被排出大氣之前於室中被清除，因此可避免潛在有毒物質釋放。

在氣體化學物處理之例中，典型所欲為包括以控制壓力及流速以輸送氣體到室中之機制。不論處理化學物是否為氣體，裝置可包括用於在處理室中控制大氣之機制。可能為所欲是將光阻劑形體曝於非氧化大氣中。因此，根據本發明之裝置可包括用於從室中導出或排出一或多種氣體之機制。

在以化學蒸氣處理之例中，可能所欲為包括具有加熱導管連到加熱室之液體加熱容器。在此方式中，經由全系統之溫度及壓力控制，化學物所欲蒸氣壓力可在室中及晶圓周圍維持。

五、發明說明 (7/8)

本發明亦提供一種用於形成半導體裝置結構之方法。該方法可包括沉積光阻劑層於半導體裝置，如矽晶圓上。形體圖案可被曝於光阻劑中。光阻劑形體可然後被顯影。接著，光阻劑形體可被曝於光安定方法中。

在曝光及顯影之後，光阻劑形體可被曝於至少一化合物中，該化合物將與至少一化合物自身及光阻劑之至少一成分反應。反應可發生於光阻劑之至少一成分存在下。對至少一化學物曝光之後，光阻劑形體可在將光阻劑形體曝於至少一化合物之前、同時及之後之至少一期間內被曝於反應引發能量下。與前述或此處有關之反應引發能量可包括超紫外線輻射，e-束，離子轟擊及/或任何其它可提供引發及/或驅動此處所說明之反應所必須之能量。

光阻劑之改變可導致本發明之另一目的。此目的係關於經改變曝光及經顯影之光阻劑。光阻劑包括具有至少一化合物被鍵結至或包含於光阻劑中之光阻劑形體。光阻劑形體已被曝於光安定作用中並可比在光安定作用之前之形體具有相同、較小或較大尺寸。

實施例

下述說明代表由本發明所達成之方法及結果之特定實施例。應瞭解實施例只為說明用。

蒸氣處理室

為了進行下述實驗，建構一特定設計之蒸氣處理工具

五、發明說明 (7/6)

。工具包括一基本上真空緊密，設有加熱晶圓夾盤及連接至真空泵之加熱室。單體容許在室內測量蒸氣壓。

另外，用於裝有液體化學物，如 DHF 之加熱槽係藉由設有閥之加熱蒸氣管線連接至室。個別管線容許室通到氮氣。室之頂部係設有石英板，當晶圓被處理時可經由該石英板觀察，或若 UV 光欲在蒸氣處理期間照射晶圓時可經由石英板通過。

藉由使在室內或蒸氣管線內之所有或幾乎所有表面被加熱，有可能維持在室內及高於晶圓之化學物之蒸氣相，同時避免在表面上冷凝。槽之溫度可被用於控制化學物之蒸氣壓。

根據一具體實施例，蒸氣處理晶圓之方法包括：

將晶圓置於被加熱到所欲溫度之夾盤中；

關閉室門並打开通向真空泵之閥直到到達完全真空；

關閉通向真空泵之閥；

打开通向化學物槽之閥並使蒸氣壓到達所欲程度(通常為平衡蒸氣壓)；

在所欲處理已經過時，關閉通向化學槽之閥，

視需要打开通向真空泵之閥以從室中去除蒸氣；及

排入室氮氣以使其達到大氣壓，打開室門並去除晶圓。

實施例 1

在 ESCAP 類型光阻劑中先前 UV 曝光對膨脹速率之影響

五、發明說明 (7)

於 8" 矽晶圓上旋轉塗覆 UV-6™，ESCAP 類型深光阻劑(得自 Shipley 公司)，並在接觸熱板上於約 130°C 下軟烤歷約 45 秒。晶圓最後於接觸熱板上於約 140°C 下處理約 60 秒以模擬在光成像/圖案期間所遭遇之後曝光烘烤。塗覆厚度然後以 FOCUS™ 橢圓計(得自 Rudolph Technologies, Inc.)測量。

某些塗覆晶圓係然後曝於如下所述之化學蒸氣中。

其它晶圓以下述 UV 光處理。經塗覆晶圓被置於 300mmPCU 光安定劑(得自 Eaton Corp, Fusion Systems Division)中並於室溫下曝於來自 H-Mod 燈泡之大約 105mW/cm² 之 UV 照射中。該燈泡產生包括約 248nm 明顯程度之寬帶光譜輸出。亦可利用可產生此種輸出之任何其它燈泡。

晶圓被曝於室溫下歷約 30 秒。該曝光超過足以完全分解光酸產生劑並釋放酸。

所有晶圓，其可為經曝光及未經曝光，係然後在具有 2,3-二氫呋喃(DHF)蒸氣之特定設計室中，於大約 200torr 及約 30°C 下被處理歷時下述表 1 中所指定之各種不同時間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (28)

表 1

UV 曝光對 ESCAP 光阻劑中之 DHF 膨脹速率之影響

		後處理厚度(Å)			
		UV		沒有 UV	
起始厚度	處理時間	在 DHF 之後	在 140°C 之後	在 DHF 之後	在 140°C 之後
8715	1	11064	9713		
8630	5			8816	8125
8665	5	11576	10123		
8658	20	12829	10869		
8643	60			9193	8427
8641	60	15806	11773		
8667	120			9499	8667

未經曝於 UV 光之光阻劑外觀並無改變。另一方面，已被照射之光阻劑係在曝於 DHF 蒸氣後之數秒內經歷動態顏色變化。在蒸氣處理終端時，室通有氮氣以回到大氣壓下。

經塗覆晶圓於室溫下用來自 H-Mod 燈泡之大約 105mW/cm² 之 UV 照射以在光安定劑中處理歷約 30 秒。經塗覆厚度係然後經由橢圓計測量。所有晶圓係然後於約 140°C 下烘烤歷約 60 秒，並再量測厚度。此實施例之結果係說明於圖 3 中。

顯示於圖 3 中之結果係指出在 UV 照射例子中膨脹速率之增加。沒有先前預處理之特別光阻劑之厚度，在取決

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (9)

於對 UV 照射曝光並隨後加熱約 140°C 之下係降低計有約 8%。經 DHF 處理之樣本亦在 140°C 下加熱後收縮，其可能是因脫保護作用、聚合作用及/或所吸收先前未經處理 DHF 之揮發作用之組合所致。

然而，在所照射光阻劑之例中，甚至蒸氣處理歷約 1 分鐘可導致 140°C 後烘烤時淨厚度增加約 10%。藉由比較作用，未經照射光阻劑需要約 2 小時蒸氣曝光時間以達成在 140°C 烘烤後膜厚度淨 0%變化。

實施例 2a

先前高強度 UV 曝光對 DHF 與 ESCAP 類型光阻劑相互作用之影響

如實施例 1 塗覆之晶圓係於室溫下曝於來自 H-Mod 燈泡之大約 275mW/cm² 之 UV 照射中。晶圓然後依表 2 中所指示之溫度及各種不同時間被曝於 DHF 蒸氣中。

表 2
高強度 UV 曝光對 DHF 與 ESCAP 類型光阻劑相互作用之影響

溫度	時間(分)	觀察
30°C	1	在約 30 秒內表面變為暗及顆粒
40°C	1	顏色變化及深色染斑暗區
50°C	1	顏色變化；維持光澤
50°C	5	維持光澤直到最後約 30 秒，於中間開始形成暗點

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (70)

在表面上之顆粒生成未受到在約 140°C 溫度下進行之後烘烤影響。增加溫度並降低處理時間可降低此現象之情況。

其它晶圓可在相同方式中用紫外線光處理並用圖 6 中所指示之溫度以 DHF 蒸氣處理歷 1 分鐘。在所有例子中，光阻劑塗層維持平滑及光澤。顯示在圖 4 之圖為晶圓之數據點，該晶圓係完全以相同方式處理，除了使用氮氣取代 DHF 之外。

從圖 6 中可看出，在曝於高強度 UV 光下於 ESCAP 光阻劑中之 DHF 高膨脹速率可立即在較高溫度下達到，同時避免表面缺陷。淨厚度的增加係立即可得，甚至在於 140°C 下烘烤之後，然而，以氮氣處理控制約 8% 收縮。

比較實施例 2b

先前高強度 UV 曝光對丙酮與 ESCAP 類型光阻劑之影響

為測試所觀察之高膨脹速率是因 DHF 對聚合之能力是取決於與光阻劑中所生成之光酸接觸的假設，測試丙酮之行爲以比較用。丙酮在揮發度上幾乎相等於 DHF。因此，對光阻劑而言，其爲一良好溶劑因此可立即擴散。不似 DHF，丙酮不具有快速聚合之機制。

經塗覆晶圓如實施例 2a 般用 UV 光處理。晶圓然後用丙酮蒸氣於約 190trr 及約 70°C 下被處理歷約 1 分鐘及約 5 分鐘。在此兩例子中，在光阻劑塗層中並無可觀察到之變

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明（η\）

化。以橢圓計量測到之所得厚度變化為分別約 0.76%及約 2.07%。未曝於 UV 光之第三晶圓係相似地以丙酮蒸氣般處理歷約 1 分鐘，導致沒有可缺陷之厚度變化。

如圖 6 中所說明的，在丙酮蒸氣處理一分鐘之後的收縮係幾乎相等於氮氣處理之例子。此指出沒有明顯反應或物質加成發生。相反的，DHF 在此狀況下增加光阻劑厚度計有約 16%。

在丙酮處理之五分鐘之後的較大膜損失則有可能是因發生於 70°C 時之進一步脫保護作用。未經 UV 曝光光阻劑在厚度上未經歷改變，因為不會發生脫保護作用且丙酮不起反應。

實施例 3

先前高溫、高強度 UV 曝光對 DHF 與 ESCAP 類型光阻劑相互作用之影響

如實施例 1 般塗覆之晶圓於光安定劑中被曝於來自 H-Mod 燈泡之大約 275mW/cm² 之 UV 照射下歷時約 30 秒，同時將溫度從約 80°C 跳升到約 120°C。然後，晶圓於約 140°C 下被烘烤歷約一分鐘。橢圓計指出晶圓已損失約 8% 膜厚度。

晶圓然後於約 90°C 下以圖 7 中所指示之不同時間而被曝於 DHF 蒸氣中。最後的約 140°C 歷約一分鐘之烘烤導致收縮。收縮亦描述於圖 7 中。

因此，甚至在光阻劑已被交聯、密實及完全脫保護之情況下，合理膨脹速率仍然可在較高溫度下獲得。

五、發明說明 (7)

實施例 4

DHF 蒸氣對被製圖於 ESCAP 類型之光阻劑中之高溫、高強度 UV 曝光群組線之影響

ESCAP 類型光阻劑 (KRF M20G, 得自 JSR Microelectronics, Inc) 被塗覆於 8'' 矽晶圓之底部抗反射塗層 (BARC) 之上方並以含不同形體之測試光罩製圖。

其中一晶圓係以如下說明測試。首先，晶圓於光安定劑中被曝於來自 H-Mod 燈泡之大約 $275\text{mW}/\text{cm}^2$ 之 UV 照射歷時約 30 秒，同時將溫度從大約 80°C 跳升到約 120°C 。然後，晶圓於約 140°C 下被烘烤歷時約一分鐘。

橢圓計指出光阻劑已損失約 8% 膜厚度。晶圓然後於約 90°C 下被曝於 DHF 蒸氣中歷約 90 分鐘，導致約 17.8% 之膜厚的淨增加。晶圓一部份在大約 140°C 下烘烤歷 1 分鐘導致額外收縮。

一系列來自晶圓在約 140°C 烘烤之前 (如圖 8 所顯示) 及之後 (如圖 9 所顯示) 之剖面部分之成對線之電子掃描顯微圖片 (SEM)，係與未經處理 (如圖 10 所顯示) 或只有 UV/ 烘烤 (如圖 11 所顯示) 之晶圓比較。如圖 12 所顯示產生這些線之測量。結果論證 DHF 處理以產生經光安定光阻劑形體之能力，其比只使用 UV 及熱之處理更接近原先尺寸。

實施例 5

DHF 蒸氣對製圖於 ESCAP 類型之光阻劑中高溫、高強度 UV 曝光通道之影響

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (33)

ESCAP 類型光阻劑 (KRF M20G, 得自 JSR Microelectronics, Inc) 被塗覆於 8'' 矽晶圓之底部抗反射塗層 (BARC) 之上方並以含不同形體之測試光罩製圖。

其中一晶圓係以如下說明測試。首先，晶圓於光安定劑中被曝於來自 H-Mod 燈泡之大約 $275\text{mW}/\text{cm}^2$ 之 UV 照射歷時約 30 秒，同時將溫度從大約 80°C 跳升到約 120°C 。然後，晶圓於約 140°C 下被烘烤歷時一分鐘。橢圓計指出晶圓已損失約 8% 膜厚度。晶圓然後於約 90°C 下被曝於 DHF 蒸氣中歷約 90 分鐘，導致約 20.5% 之膜厚的淨增加。晶圓一部份在大約 140°C 下最後烘烤歷 1 分鐘導致額外收縮。

來自晶圓在約 140°C 烘烤之前 (如圖 13 所顯示) 及之後 (如圖 14 所顯示) 之剖面部分之一系列通道之電子掃描顯微圖片 (SEM)，係與未經處理 (如圖 15 所顯示) 之晶圓比較。結果論證 DHF 處理以產生因周圍光阻劑膨脹而窄於未經處理圖案之通道之能力。另外，儘管此處理包括光安定作用 (UV 及熱) 作為第一步驟，使用只有 UV 及熱之處理可導致通道因周圍光阻劑收縮而變成大於未經處理圖案之通道。

實施例 6

先前 UV 曝光對縮醛類型光阻劑之膨脹速率之影響

於 8'' 矽晶圓上旋轉塗覆 PEK 1037A 乙縮醛光阻劑 (得自 Sumitomo)，並在接觸熱板上於約 90°C 下軟烤歷約 90 秒。晶圓最後於接觸熱板上於約 110°C 下處理約 90 秒以模

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (74)

擬在光成像/圖案期間所遭遇之後曝光烘烤。塗覆厚度然後以 FOCUSTM 橢圓計(得自 Rudolph Technologies, Inc.)測量。

某些塗覆晶圓係然後曝於如下所述之化學蒸氣中。

其它晶圓以下述 UV 光處理。經塗覆晶圓被置於 300mmPCU 光安定劑(得自 Eaton Corp, Fusion Systems Division)中並於室溫下曝於來自 H-Mod 燈泡之大約 105mW/cm² 之 UV 照射中。

所有晶圓，其可為經曝光及未經曝光，係然後在具有 2,3-二氫呋喃(DHF)蒸氣之特定設計室中，於大約 200torr 及約 30°C 下被處理歷時下述表 1 中所指定之各種不同時間。

未經曝於 UV 光之光阻劑外觀並無改變。另一方面，已被照射之光阻劑係在曝於 DHF 蒸氣後之數秒內經歷動態顏色變化。

經塗覆晶圓於光阻劑中在室溫下用來自 H-Mod 燈泡之大約 105mW/cm² 之 UV 照射處理歷時約 30 秒。經塗覆厚度係然後經由橢圓計測量。所有晶圓係然後於約 140°C 下烘烤歷約 60 秒，並再量測厚度。此結果係說明於圖 16 中。

顯示於圖 16 中之結果係指出在 UV 照射例子中膨脹速率之增加，如同在 ESCAP 光阻劑之例子中所觀察到的。沒有先前預處理之特別光阻劑之厚度，在取決於在室溫下對 UV 照射曝光係降低計有約 14%並在隨後加熱中約 140°C

五、發明說明 (7)

之下係降低計有約 17%。然而，在取決於隨後對 DHF 曝光而定，厚度可完全在約 5 分鐘內獲得。

實施例 7

先前高溫、高強度 UV 曝光對 DHF 與縮醛類型光阻劑相互作用之影響

如實施例 6 般塗覆之晶圓於光阻劑中被曝於來自 H-Mod 燈泡之大約 275mW/cm^2 之 UV 照射中歷時約 30 秒，同時將溫度從大約 80°C 跳升到 120°C 。然後，晶圓於約 140°C 下被烘烤歷約一分鐘。橢圓計指出晶圓已損失約 17% 膜厚度。

晶圓然後於約 90°C 下以圖 17 所指示之不同時間而被曝於 DHF 蒸氣中。最後大約 140°C 歷約一分鐘之烘烤導致收縮。收縮亦描述於圖 17 中。

因此，甚至在光阻劑已被交聯、密實及完全脫保護之情況下，合理膨脹速率仍然可在較高溫度下獲得。大多數因先前 UV 及熱處理所引起之光阻劑厚度的損失可被再獲得。

實施例 8

論證根據本發明處理之 ESCAP 光阻劑之經增強蝕刻阻抗

於 6'' 矽晶圓上旋轉塗覆 UV-6TM，ESCAP 類型深 UV 光阻劑 (得自 Shipley Company)，並在接觸熱板上於約

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (76)

130°C 下軟烤歷 45 秒。晶圓最後於接觸熱板上於約 140°C 下處理約 60 秒以模擬在光成像/圖案期間所遭遇之後曝光烘烤。塗覆厚度然後以 FOCUSTM ellipsometer(得自 Rudolph Technologies, Inc.)測量。

某些塗覆晶圓係然後以如下方式處理：

處理 1：

晶圓於光阻劑中且於氮氣下被曝於來自 H-Mod 燈泡之大約 275mW/cm² 之 UV 照射下歷時約 30 秒，同時將夾盤溫度從大約 80°C 跳升到約 120°C。最後，晶圓於約 140°C 下加熱歷約 60 秒。

處理 2：

晶圓於光阻劑中並於氮氣下被曝於來自 H-Mod 燈泡之大約 275mW/cm² 之 UV 照射下之光安定劑中歷約 30 秒，同時將夾盤溫度從大約 80°C 跳升到 120°C。晶圓然後以約 225torrDHF 蒸氣處理，同時在約 90°C 下加熱歷約 75 秒。最後，晶圓在約 140°C 下加熱歷約 60 秒。

含有數個未經處理控制之所有經塗覆晶圓係使用用於蝕刻大約 1200Å 鋁之下述配方以在單一室 Drytek 電漿蝕刻器中處理。

步驟 1

BCl₃ - 60 sccm

五、發明說明 (7)

Cl_2 - 20 sccm

N_2 - 40 sccm

壓力 = 220 mtorr

RF 電力 = 170W

起始延遲 = 30 sec

最大時間 = 60 sec

步驟 2

SF_6 - 10 sccm

He - 20 sccm

壓力 = 180 mtorr

RF 電力 = 160W

起始延遲 = 10 sec

最大時間 = 30 sec

然後測量膜厚度。總膜厚度損失係報告於下述表 3 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(79)

表 3

ESCAP 蝕刻研究之膜厚度測量

在塗覆後之膜厚度 (Å)	在蝕刻後之膜厚度 (Å)	薄膜損失(Å)	薄膜損失(%)
未經處理：			
9119	6579	2540	27.85
9258	6549	2709	29.26
9296	6339	2957	31.81
9256	6552	2704	29.21
平均：		2728	29.5±1.7
處理 1：			
9237	5830	3407	36.88
9470	5858	3612	38.14
9179	5908	3271	35.64
9142	6189	2953	32.30
平均：		3311	35.7±2.5
處理 2：			
9500	7063	2437	25.65
9321	7161	2160	23.17
9288	7365	1923	20.70
9172	7106	2066	22.53
9118	7113	2005	21.99
9375	7212	2163	23.07
平均：		2126	22.9±1.6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (29)

因此，比起未經蝕刻光阻劑，可看出根據本發明處理之光阻劑具有在蝕刻後約 22%較少膜損失，及比起 UV/烘烤光阻劑之下，具有約 35%較少膜損失。

本發明前述說明說明並描述本發明。另外，其揭示內容顯示並說明本發明之較佳具體實施例，但如前述所提，應瞭解本發明能使用各種其它組合、修飾及環境並能在此處所表達之本發明觀念內之範疇內改變並修飾。前述具體實施例進一步意圖解釋施行本發明並能使熟習該項技術者能以此具體實施例或其它具體實施例利用本發明之最佳模式，或用被特定應用所需之各種修飾利用本發明或使用本發明。因此，該說明不意圖限制本發明至此處所揭示之形式。同時，所附申請專利範圍係包括各種不同具體實施例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

）

光阻劑之 UV-輔助的化學改性

一種改變經曝光及經顯影之光阻劑形體之方法。將光阻劑形體曝於至少一化合物中，該化合物將與至少一化合物自身及光阻劑之至少成分反應。該反應是在光阻劑之至少一成分存在下發生。將光阻劑形體在選自將光阻劑形體曝於至少一化合物之前、同時及之後所組成之族群中至少一時間的期間內曝於引發反應能量中。

英文發明摘要（發明之名稱： UV-assisted chemical modification of photoresist ）

A process for altering exposed and developed photoresist features. The photoresist features are exposed to at least one compound that will react with at least one of itself and at least one component of the photoresist. The reaction takes place in the presence of at least one component of the photoresist. The photoresist features are exposed to reaction-initiating energy during at least one time selected from the group consisting of prior to, simultaneous with and subsequent to exposing the photoresist features to the at least one compound.

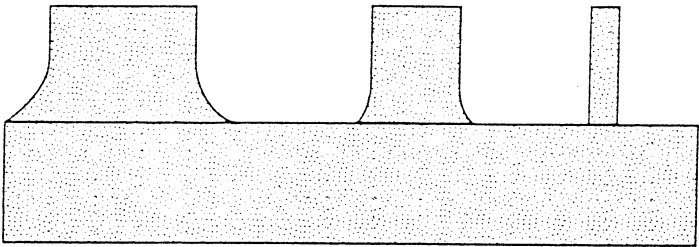


圖 1

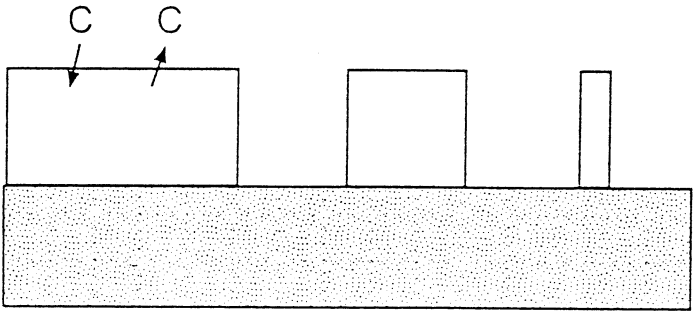
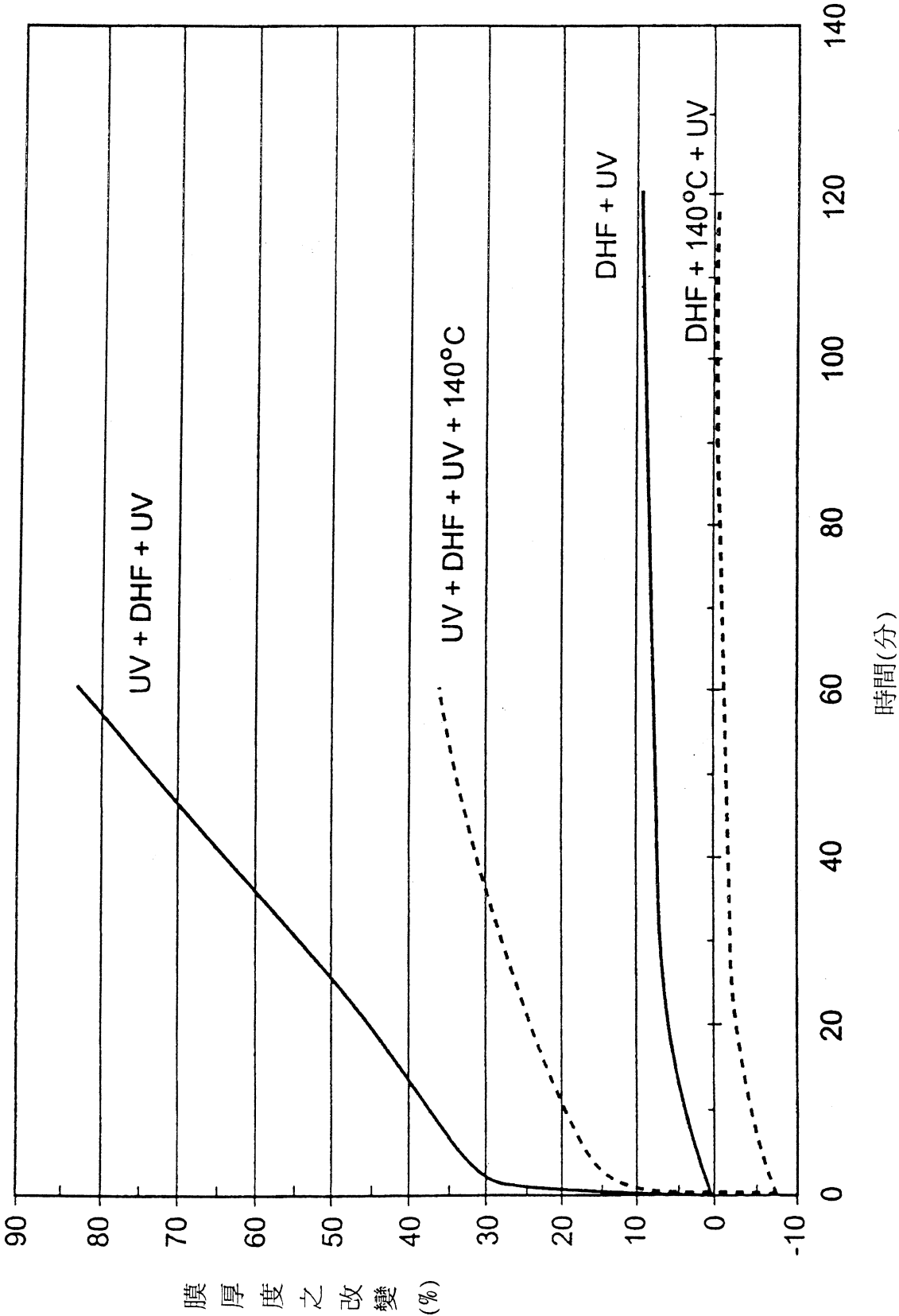


圖 2



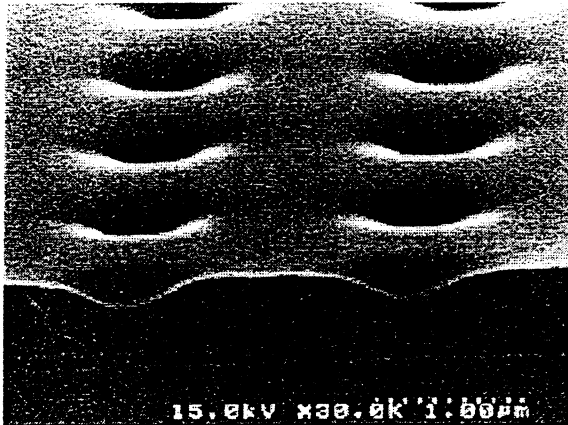


圖 4

I261735

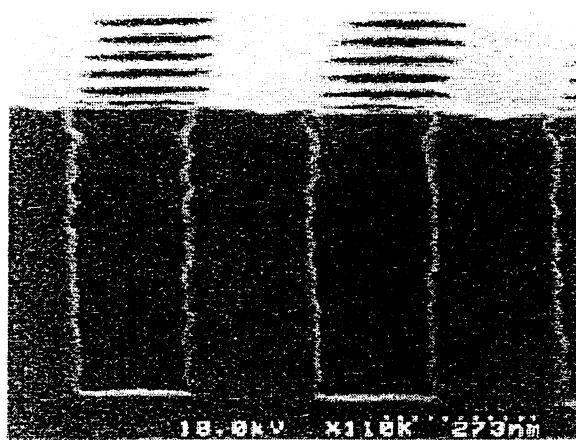


圖 5

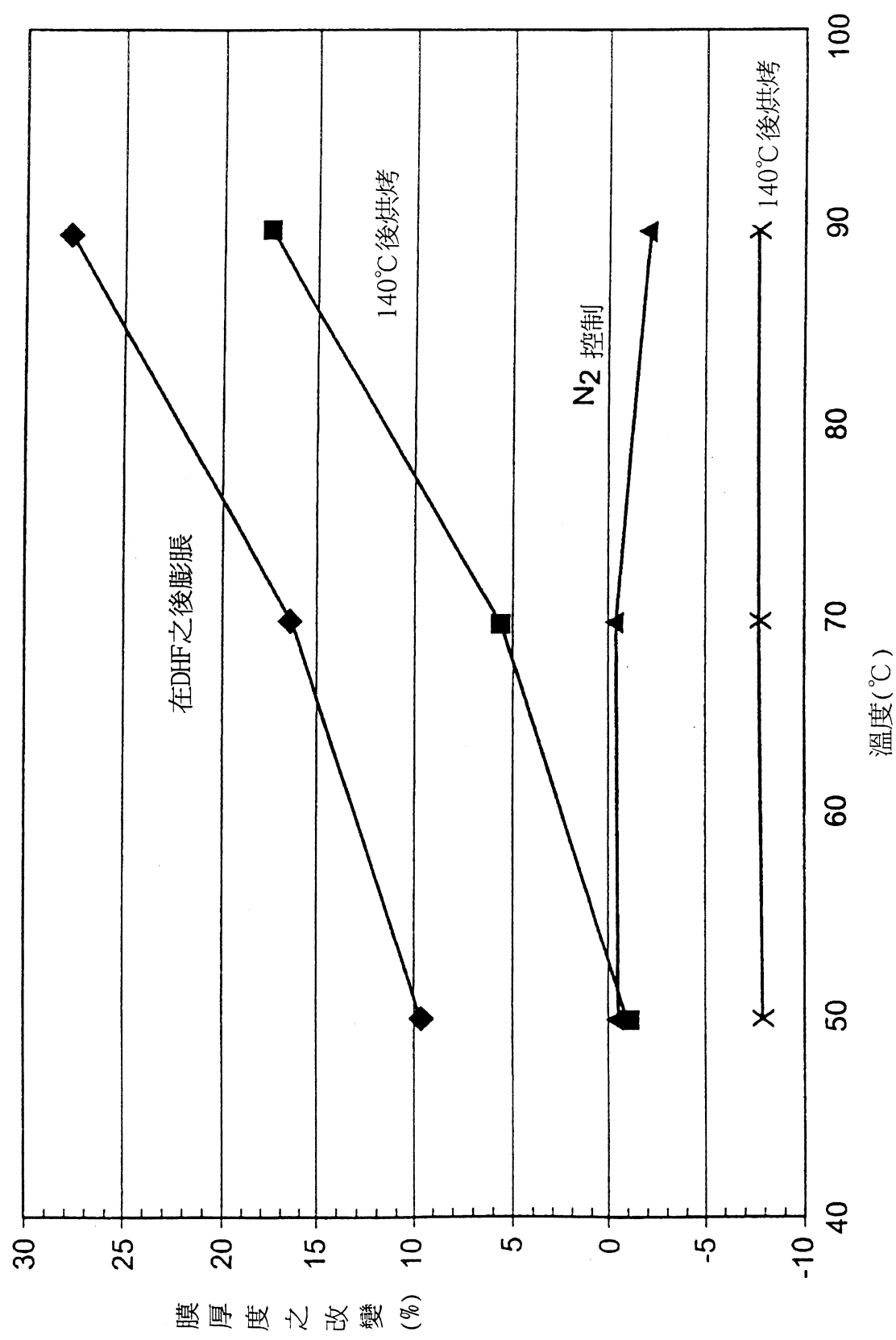


圖 6

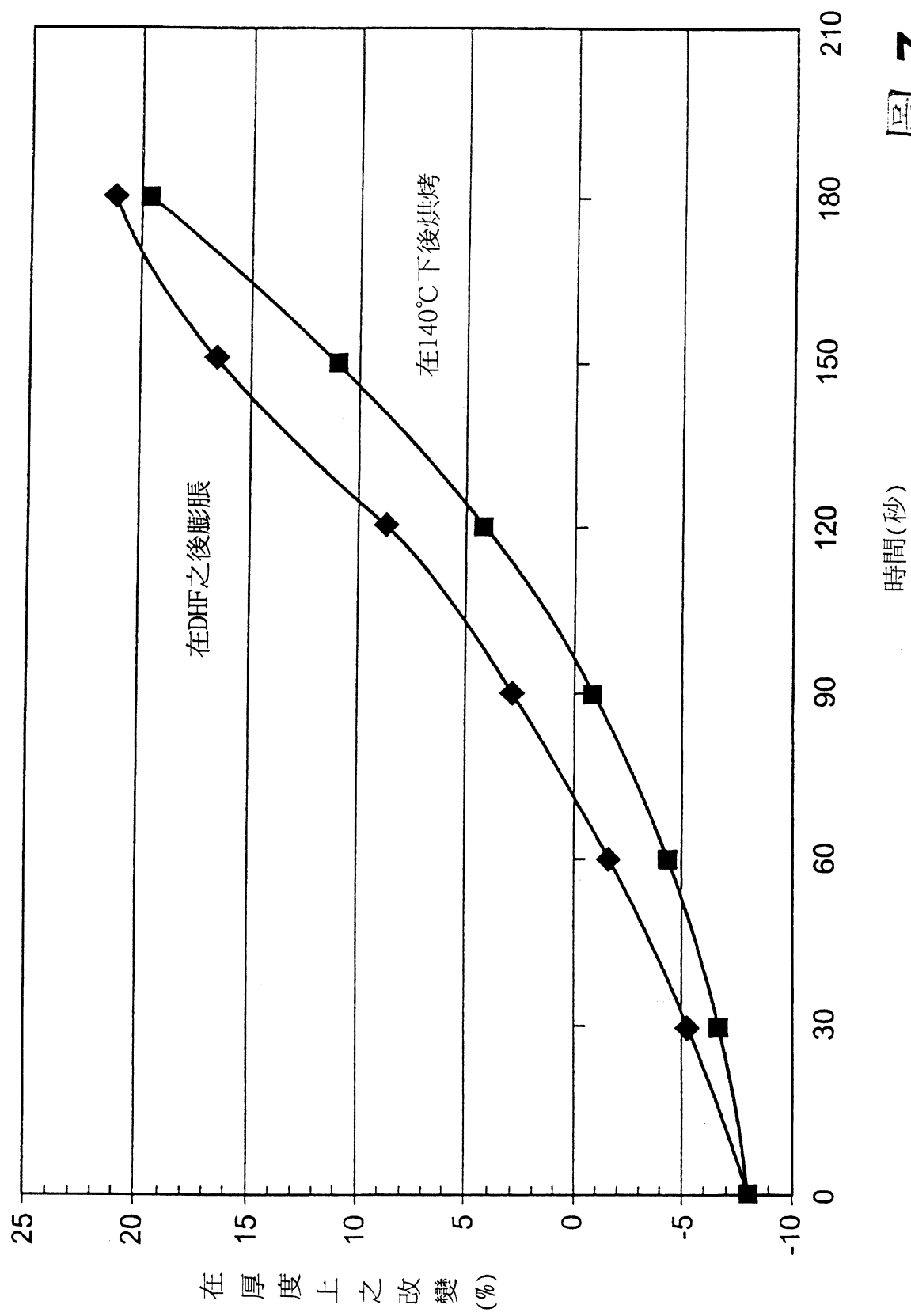
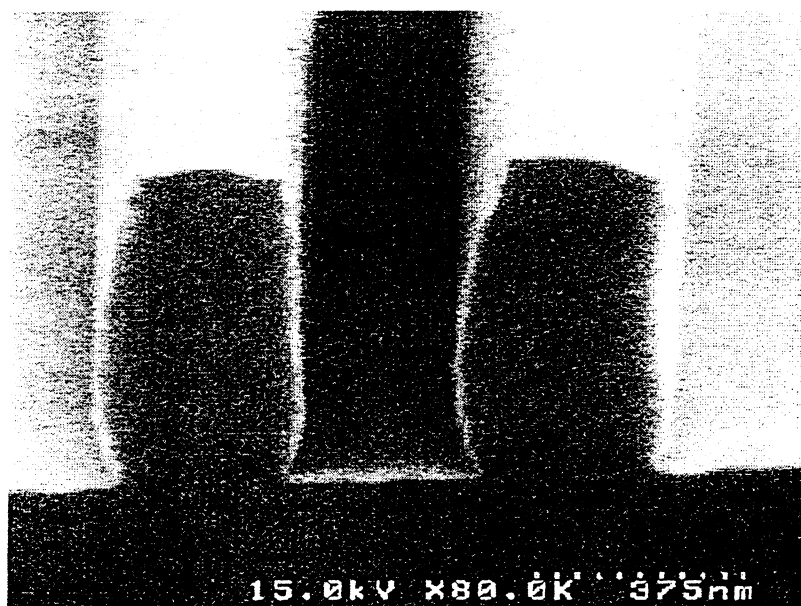


圖 7

I261735



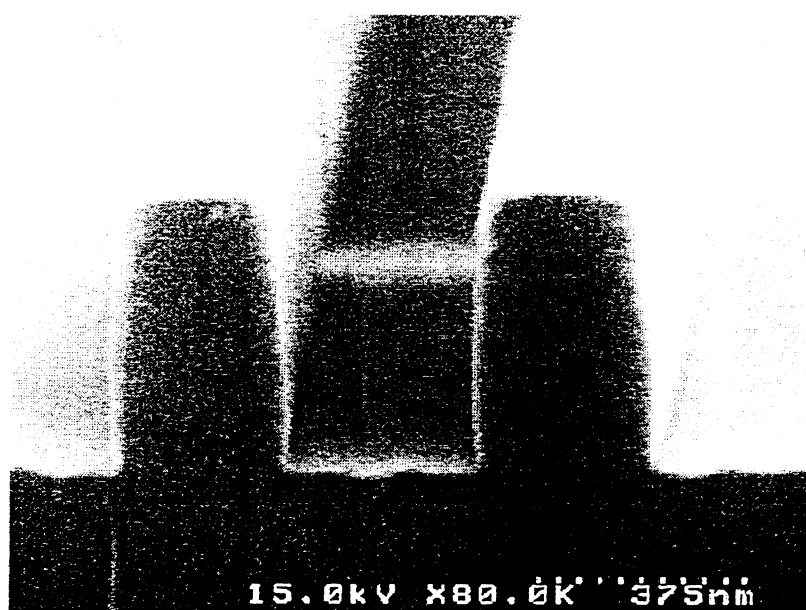


圖 9

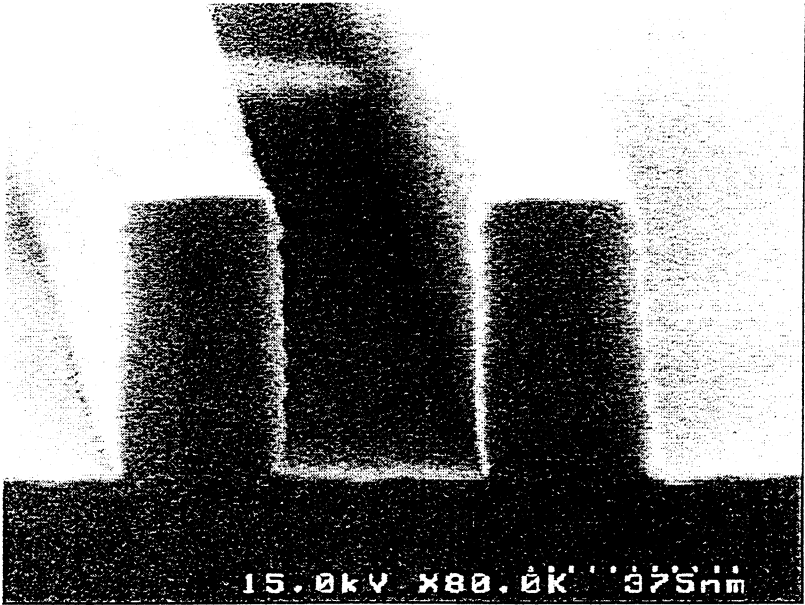
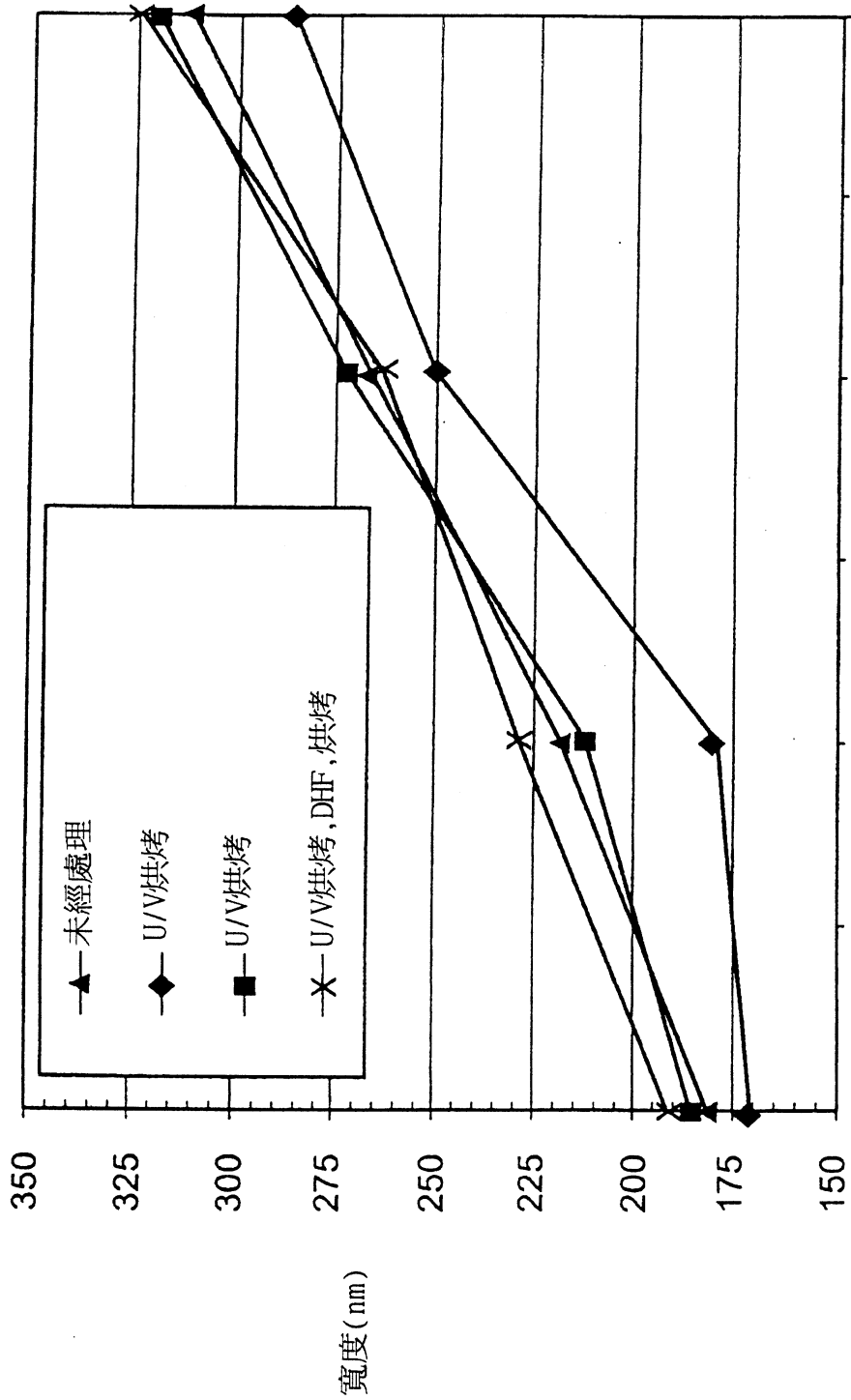


圖 10



圖 11



群組線

圖 12

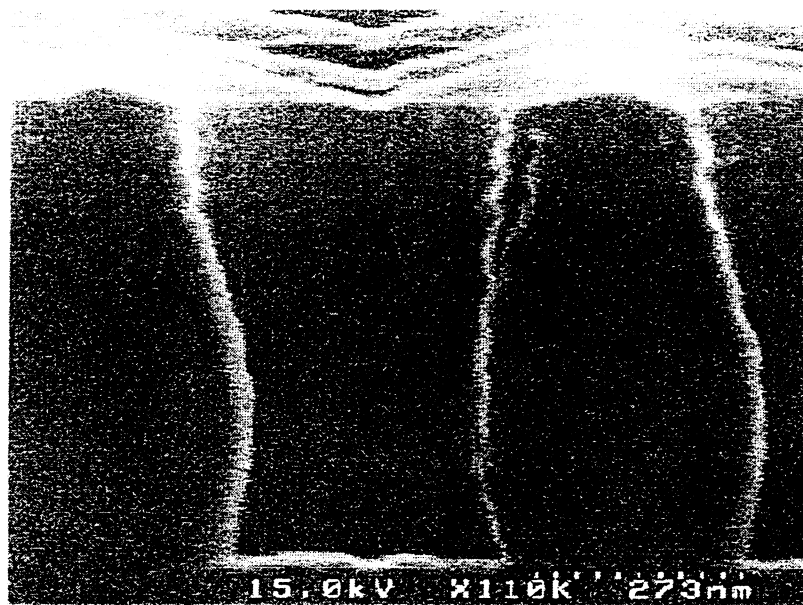


圖 13

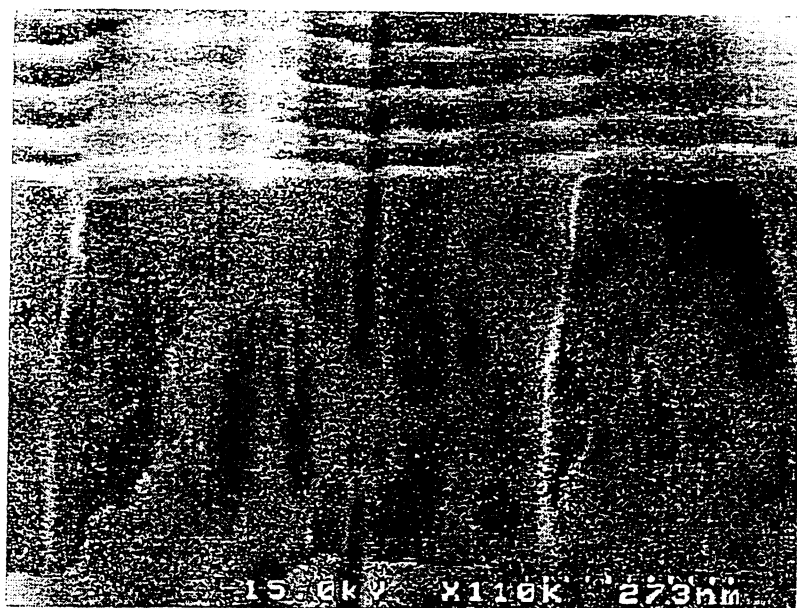


圖 14

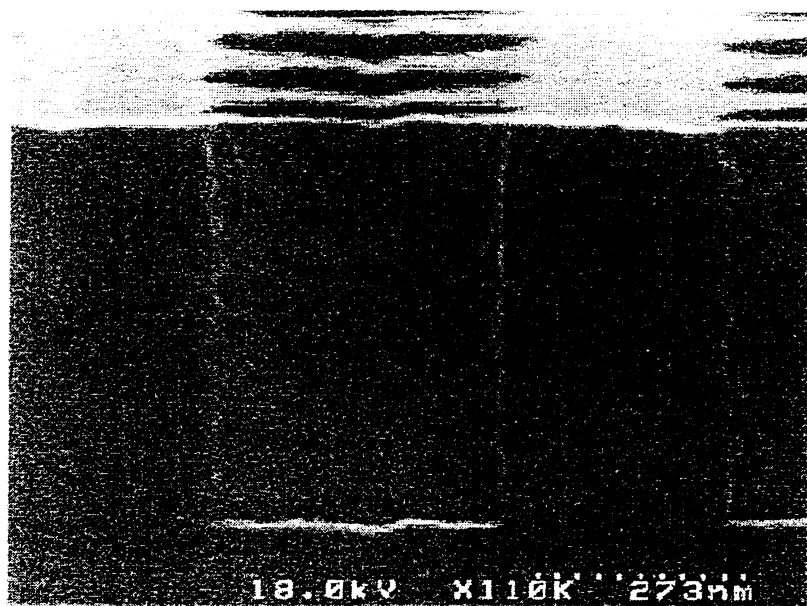


圖 15

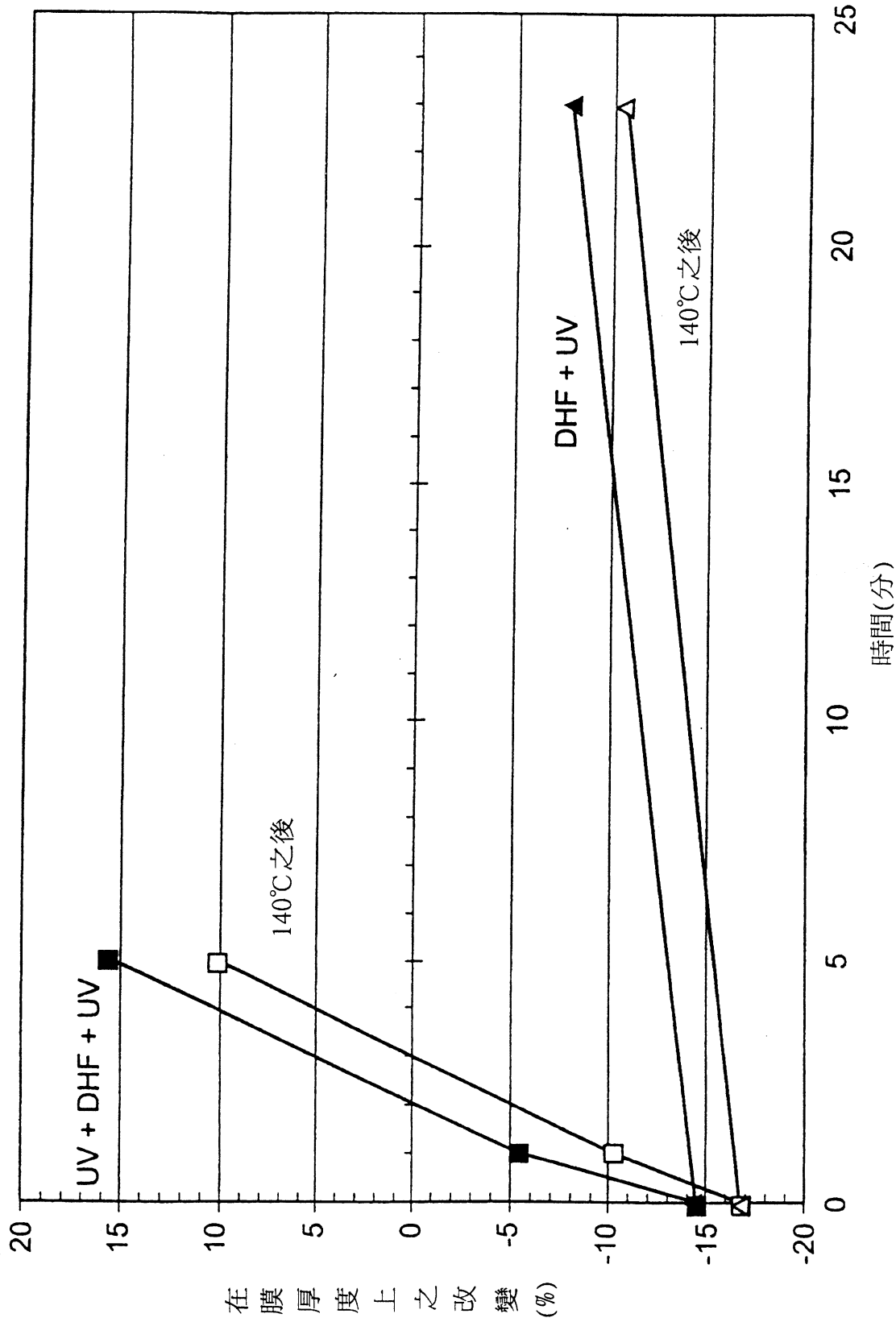


圖 16

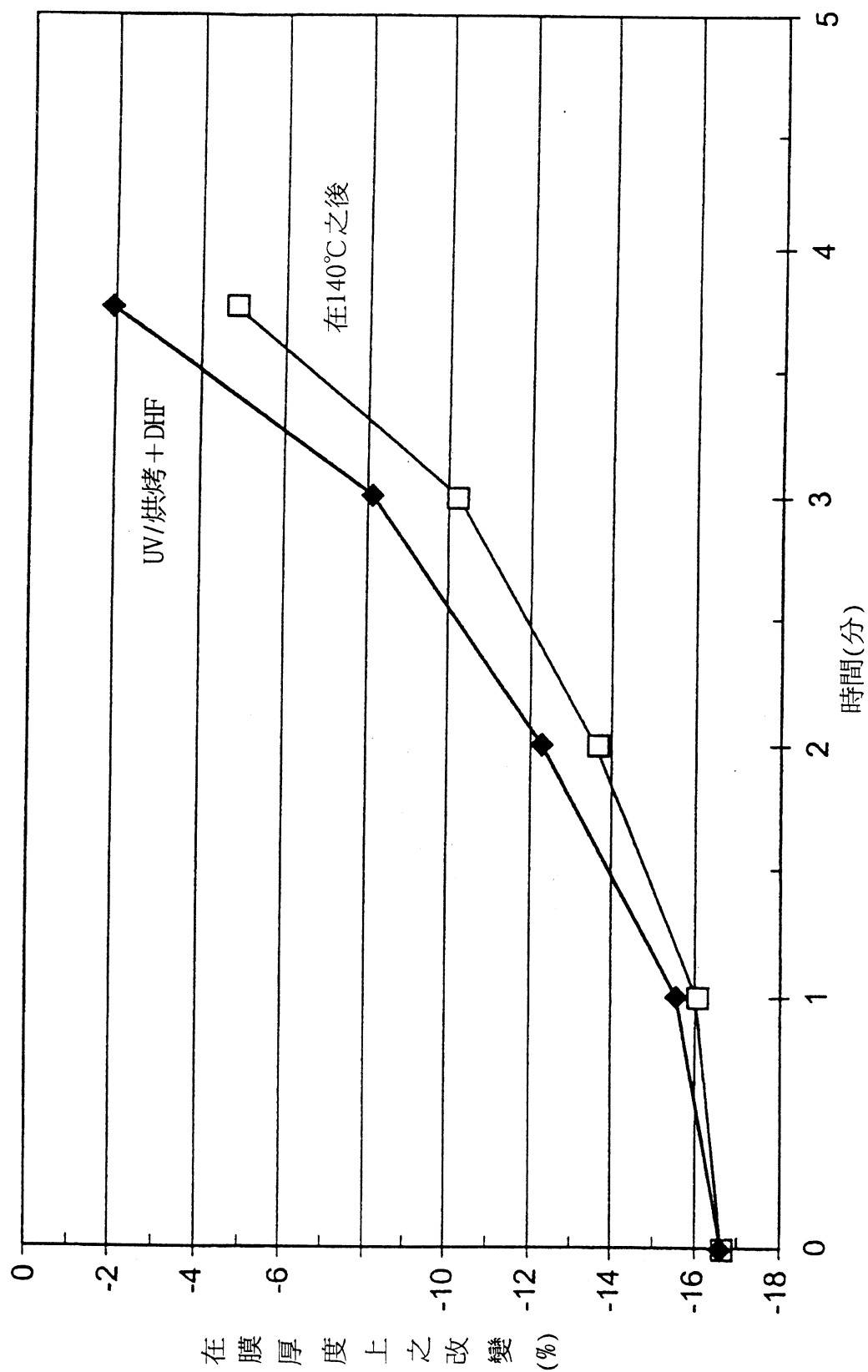


圖 17

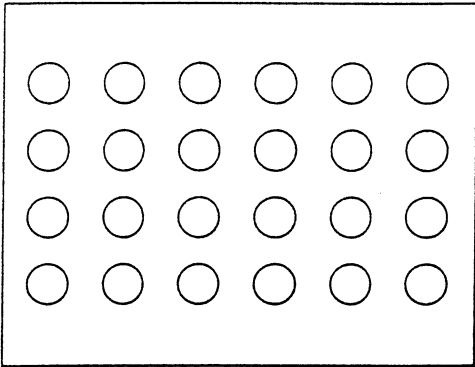


圖 18

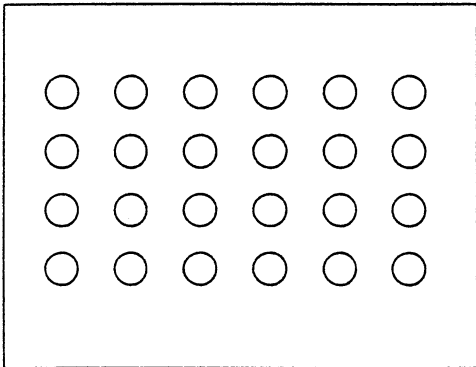
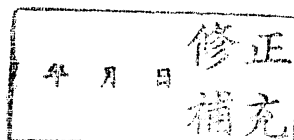


圖 19

六、申請專利範圍



1、一種改變經顯影之光阻劑形體之方法，該方法包括：

將經顯影之光阻劑形體於 20°C 到 200°C 之溫度下曝於至少一種化合物中歷時 5 秒到 1 小時之總時間，其中該化合物將與其自身反應，該反應是在光阻劑之至少一種成分存在下發生；及

將經顯影之光阻劑形體在選自將光阻劑形體曝於至少一種化合物之前、同時及之後所組成之族群中的至少一個時間內曝於引發反應能量中歷時 5 秒到 5 分鐘之總時間；該方法進一步包括將光阻劑形體在選自將光阻劑形體曝於引發反應能量之前、同時所組成之族群中的至少一個時間內曝於高於室溫之溫度下歷時 5 秒到 1 小時之總時間。

2、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一種化合物為蒸氣、氣體或液體。

3、根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中由於至少一種化合物與其自身反應，光阻劑形體具有實質上相同的尺寸。

4、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中光阻劑形體被連續曝於引發反應能量及高於室溫之溫度中。

5、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中光阻劑形體被斷續地曝於引發反應能量及高於室溫之溫度中。

6、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中溫度為自 20°C 到 250°C。

7、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中光阻劑形體

六、申請專利範圍

被連續曝於引發反應能量中。

8、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中光阻劑形體被斷續地曝於引發反應能量中。

9、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括：
光安定光阻劑形體。

10、根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中光安定作用於光阻劑中產生至少一種酸，並且酸催化該化合物與其自身的反應。

11、根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中光安定作用於光阻劑中產生自由基，並且自由基催化該化合物與其自身的反應。

12、根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中至少一種化合物包括選自由丙烯酸系單體、苯乙烯單體及丙烯酸腈單體所組成之族群中的至少一種單體。

13、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一種化合物與其自身的反應使光阻劑形體增加重量。

14、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一種化合物與其自身的反應使光阻劑形體中的至少一個寬度及高度增加。

15、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一種化合物與其自身的反應使光阻劑形體中的至少一個寬度及高度減少。

16、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一種化合物與其自身的反應增加光阻劑的蝕刻選擇性。

六、申請專利範圍

17、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一種化合物與其自身的反應增加於光阻劑形體中的臨界尺寸控制。

18、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中光阻劑形體包括深 UV 光阻劑。

19、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中光阻劑形體被曝於具有可變強度之引發反應能量中。

20、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括：將光阻劑形體曝於低於大氣壓之壓力下。

21、根據申請專利範圍第 20 項之方法，其中壓力為實質上真空。

22、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括：將光阻劑形體曝於非氧化大氣下。

23、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一種化合物為選擇自環氧樹脂、環氧化物、乙烯基醚、呋喃、香豆素、 β -酮、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯、炔類、烯類、環醚類及二氧化硫所組成之族群中。

24、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一種化合物包括乙烯基單體。

25、根據申請專利範圍第 24 項之方法，其中至少一種化合物包括乙烯基醚單體。

26、根據申請專利範圍第 24 項之方法，其中該乙烯基單體包括芳香族基團。

27、根據申請專利範圍第 24 項之方法，其中乙烯基

六、申請專利範圍

單體包括選擇自⁺⁺印、2,3-苯並呋喃、苯基乙烯基醚、甲基乙烯基醚及 2,3-二氫呋喃所組成之族群中的至少一個成員。

28、根據申請專利範圍第 24 項之方法，其中乙烯基單體為高度揮發性或氣體。

29、根據申請專利範圍第 24 項之方法，其中乙烯基單體為高度揮發性或氣體且包括選擇自甲基乙烯基醚及 2,3-二氫呋喃所組成之族群中的至少一個成員。

30、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一個化合物包括環氧官能基單體。

31、根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中環氧官能基單體為選擇自(2,3-環氧丙基)苯、環氧乙烷及環氧丙烷所組成之族群中。

32、根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中環氧官能基單體為高度揮發性或氣體。

33、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一種化合物與其自身的反應導致光阻劑的尺寸膨脹至大於原先光阻劑形體的尺寸。

34、根據申請專利範圍第 33 項之方法，其中光阻劑形體可在平行於光阻劑所沉積之表面之至少一個方向上膨脹及在垂直於光阻劑所沉積之表面之方向上膨脹。

35、根據申請專利範圍第 33 項之方法，其中光阻劑形體在平行於光阻劑所沉積之表面之至少一個方向上膨脹，藉此使鄰近光阻劑形體之空間收縮。

六、申請專利範圍

36、根據申請專利範圍第 35 項之方法，其中光阻劑形體之膨脹導致被光阻劑形體所圍繞之通道收縮。

37、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中引發反應能量包括選擇自紫外線輻射、e-束及離子轟擊所組成之族群中的至少一種能量形式。

38、一種形成半導體裝置結構之方法，該方法包括：

沉積光阻劑層於半導體基材上；

曝光於光阻劑中的形體圖案；

顯影光阻劑形體；

將經顯影光阻劑形體曝於光安定程序中；

將經顯影光阻劑形體於 20℃ 到 200℃ 之溫度下曝於至少一種化合物中歷時 5 秒到 1 小時之總時間，其中該化合物將與其自身反應，該反應是在光阻劑之至少一種成分存在下發生；

將經顯影光阻劑形體在將光阻劑形體曝於至少一種化合物之前、同時及之後之至少一個時間內曝於引發反應能量中歷時 5 秒到 5 分鐘之總時間；及

將光阻劑形體在選自將光阻劑形體曝於引發反應能量之前、同時所組成之族群中的至少一個時間內曝於屬於室溫之溫度下歷時 5 秒到 1 小時之總時間。

39、根據申請專利範圍第 38 項之方法，其中引發反應能量包括選擇自紫外線輻射、e-束及離子轟擊所組成之族群中的至少一種能量形式。