



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I553416 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：101112962

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 12 日

(51)Int. Cl. : G03F7/075 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/12 美國

61/474,588

2012/04/10 美國

13/443,533

(71)申請人：布魯爾科技公司 (美國) BREWER SCIENCE INC. (US)

美國

(72)發明人：林沁 LIN, QIN (CN)；王育寶 WANG, YUBAO (CN)；福雷 托尼 D FLAIM, TONY.

D. (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 101130518A

US 2002/0127498A1

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：12 共 39 頁

(54)名稱

製造輻射敏感溶膠材料的方法

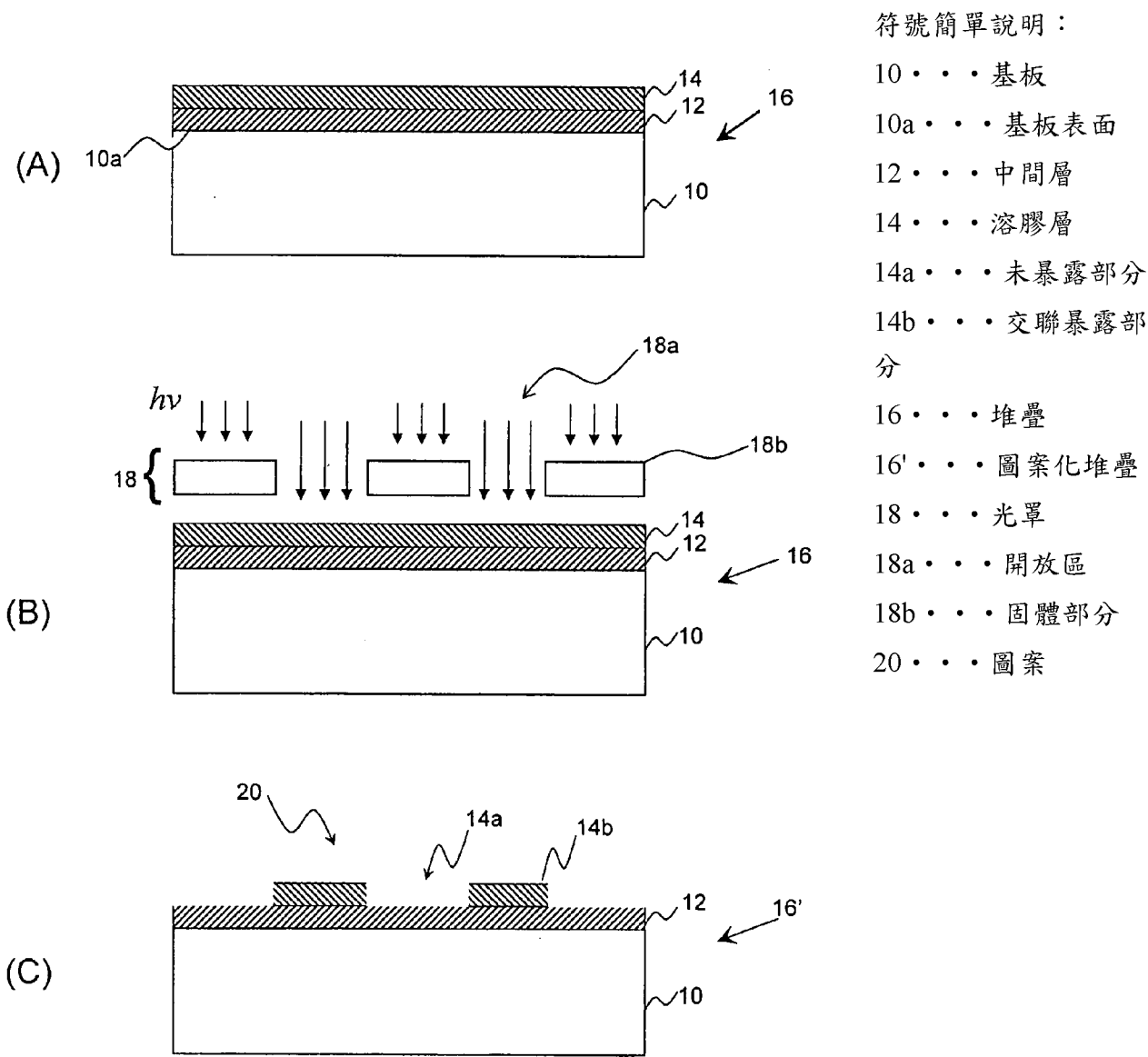
METHOD OF MAKING RADIATION-SENSITIVE SOL-GEL MATERIALS

(57)摘要

提供輻射敏感溶膠組成物，以及形成微電子結構的方法及由此形成之結構。組成物包含分散或溶解於溶劑系統中之溶膠化合物及鹼產生劑。溶膠化合物包含重複單體單元，該等重複單體單元包含矽以及鍵結於矽之可交聯部分。在暴露於輻射後，鹼產生劑產生強鹼，其使組成物中之溶膠化合物交聯產生不溶於顯影劑或溶劑之交聯層。可移除該層之未暴露部分產生圖案化溶膠層。本發明可用於由包含特徵尺寸小於約 1 μm 之特徵的溶膠材料形成圖案。

Radiation-sensitive sol-gel compositions are provided, along with methods of forming microelectronic structures and the structures thus formed. The compositions comprise a sol-gel compound and a base generator dispersed or dissolved in a solvent system. The sol-gel compound comprises recurring monomeric units comprising silicon with crosslinkable moieties bonded to the silicon. Upon exposure to radiation, the base generator generates a strong base, which crosslinks the sol-gel compound in the compositions to yield a crosslinked layer that is insoluble in developers or solvents. The unexposed portions of the layer can be removed to yield a patterned sol-gel layer. The invention can be used to form patterns from sol-gel materials comprising features having feature sizes of less than about 1 μm .

指定代表圖：



- 符號簡單說明：
- 10 . . . 基板
 - 10a . . . 基板表面
 - 12 . . . 中間層
 - 14 . . . 溶膠層
 - 14a . . . 未暴露部分
 - 14b . . . 交聯暴露部分
 - 16 . . . 堆疊
 - 16' . . . 圖案化堆疊
 - 18 . . . 光罩
 - 18a . . . 開放區
 - 18b . . . 固體部分
 - 20 . . . 圖案

圖1

公告本**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：10112962

※申請日：101.4.12

603F7/525 (2006.01)
1H01C2/127 (2006.01)
※IPC 分類：**一、發明名稱：(中文/英文)**

製造輻射敏感溶膠材料的方法

METHOD OF MAKING RADIATION-SENSITIVE SOL-GEL
MATERIALS**二、中文發明摘要：**

提供輻射敏感溶膠組成物，以及形成微電子結構的方法及由此形成之結構。組成物包含分散或溶解於溶劑系統中之溶膠化合物及鹼產生劑。溶膠化合物包含重複單體單元，該等重複單體單元包含矽以及鍵結於矽之可交聯部分。在暴露於輻射後，鹼產生劑產生強鹼，其使組成物中之溶膠化合物交聯產生不溶於顯影劑或溶劑之交聯層。可移除該層之未暴露部分產生圖案化溶膠層。本發明可用於由包含特徵尺寸小於約 1 μm 之特徵的溶膠材料形成圖案。

三、英文發明摘要：

Radiation-sensitive sol-gel compositions are provided, along with methods of forming microelectronic structures and the structures thus formed. The compositions comprise a sol-gel compound and a base generator dispersed or dissolved in a solvent system. The sol-gel compound comprises recurring

monomeric units comprising silicon with crosslinkable moieties bonded to the silicon. Upon exposure to radiation, the base generator generates a strong base, which crosslinks the sol-gel compound in the compositions to yield a crosslinked layer that is insoluble in developers or solvents. The unexposed portions of the layer can be removed to yield a patterned sol-gel layer. The invention can be used to form patterns from sol-gel materials comprising features having feature sizes of less than about 1 μm .

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10：基板

10a：基板表面

12：中間層

14：溶膠層

14a：未暴露部分

14b：交聯暴露部分

16：堆疊

16'：圖案化堆疊

18：光罩

18a：開放區

18b：固體部分

20：圖案

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

相關申請案之交叉參照

本申請案主張 2011 年 4 月 12 日申請之題為製造感光性溶膠材料之方法(METHOD OF MAKING PHOTSENSITIVE SOL-GEL MATERIALS)的美國臨時專利申請案第 61/474,588 號之優先權，該臨時專利申請案之全文以引用的方式併入本文中。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於利用輻射敏感鹼產生劑之輻射敏感溶膠塗層。

【先前技術】

溶膠塗層由不同行業用於各種應用，諸如保護塗層、光學塗層、介電材料、黏著底塗劑及在半導體製造中用於圖案轉移之旋塗式硬式光罩。通常，溶膠塗層必須加熱至高溫($>250^{\circ}\text{C}$)持續較長時間(>30 分鐘)以獲得最佳效能。許多應用迫切地需要具有高固化效率之溶膠調配物。在許多應用中亦需要圖案化溶膠塗層。

溶膠塗層一般藉由自光阻圖案轉移而圖案化。因為圖案轉移法成本效率較低，所以直接使用可圖案化的光敏性溶膠材料為更有利的選擇。然而，製造光敏性溶膠材料之常見方法設計使用有機矽烷將諸如環氧基或乙烯基之官能基併入聚合物主鏈中。彼等官能基與使光酸產生劑或光產

生之自由基產生劑曝光後產生之酸或自由基反應。該方法效率低，且需要大量額外官能基及催化劑，其不利地影響材料之物理效能。亦已知溶膠材料具有極短適用期或存放期，其一般意謂必須使用現場混合。鹼亦可用以固化溶膠材料，然而現有可圖案化溶膠材料具有較差解析度或不能用於小於 $1\ \mu\text{m}$ 之圖案特徵。因此，在此項技術中仍需要具有高固化效率及存放穩定性之溶膠調配物，其亦能夠圖案化成小於 $1\ \mu\text{m}$ 之特徵。

【發明內容】

本發明概括涉及一種形成微電子結構之方法。該方法包含：提供具有表面之基板，視情況在表面上形成中間層，及鄰近於中間層（若存在）或鄰近於基板表面（若不存在中間層）形成溶膠組成物之層，該溶膠組成物包含溶解或分散於溶劑系統中之溶膠化合物及鹼產生劑。溶膠層暴露於輻射產生溶膠層之暴露部分及未暴露部分，且使溶膠層與溶劑或水性鹼性顯影劑接觸，以便移除未暴露部分且產生圖案化溶膠層，圖案化溶膠層包含圖案，圖案包含特徵尺寸小於約 $1\ \mu\text{m}$ 之特徵。

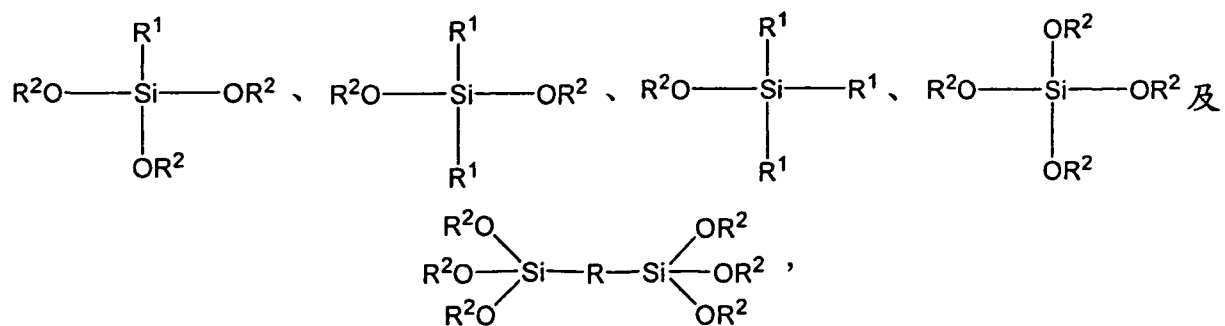
亦提供一種輻射敏感溶膠組成物。該組成物包含分散或溶解於溶劑系統中之溶膠化合物及離子型鹼產生劑。該溶膠化合物包含重複單體單元，該等重複單體單元包含矽且具有鍵結於矽之可交聯部分，其中以視為 100% 之可交聯部分的總數計，至少約 80% 可交聯部分為 -OH 基團。

亦提供一種微電子結構。該結構包含具有表面之基板、鄰近於該基板表面之視情況存在之中間層、及鄰近於中間層或鄰近於基板表面（若不存在中間層）之溶膠層。該溶膠層包含分散或溶解於溶劑系統中之溶膠化合物及離子型鹼產生劑。該溶膠化合物包含矽且具有鍵結於矽之可交聯部分，其中以視為 100% 之可交聯部分的總數計，至少約 80% 可交聯部分為 -OH 基團。

【實施方式】

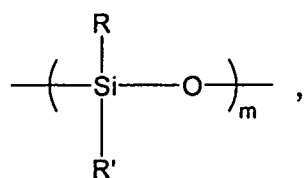
更詳細言之，提供一種可圖案化溶膠組成物及方法。本文所述之發明基於使用鹼產生劑製造輻射敏感溶膠塗層之新穎方法。在暴露於輻射源後，由鹼產生劑產生鹼，其在無需通常存在於先前技術塗層中之額外官能基的情況下誘發高效交聯，顯著改良固化效率且使高效圖案化成為可能。

本發明之組成物包含分散或溶解於溶劑系統中之溶膠化合物及鹼產生劑。以視為 100 wt% 之組成物中之固體總重量計，溶膠化合物較佳以約 90 wt% 至約 99.9 wt%、較佳約 93 wt% 至約 99.5 wt% 且甚至更佳約 95 wt% 至約 99 wt% 之含量存在於組成物中。適合溶膠化合物為由諸如烷氧基矽烷、有機矽烷及其類似物之前驅材料的酸催化聚合製備之聚合物及/或寡聚物。在一或多個具體實例中，例示性前驅材料包括



其中各 R^1 個別地選自由烷基（較佳 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、更佳 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基）、光衰減部分及氟碳化物部分組成之群，且各 R^2 個別地選自由烷基（較佳 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、更佳 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷基）及乙酸酯基組成之群。

尤其較佳之溶膠寡聚物或聚合物將包含重複單體單元

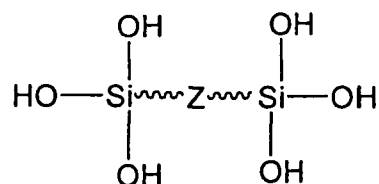


其中 m 表示不考慮主鏈中之分佈或位置的單體重複單元，各 R 獨立地選自由烷基（較佳 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、更佳 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基）、光衰減部分、氟碳化物部分、 $-\text{OH}$ 組成之群，且各 R' 為可交聯部分。例示性可交聯部分個別地選自由 $-\text{OH}$ 、環氧基及其類似基團組成之群。矽烷醇官能基（其中 R' 為 $-\text{OH}$ ）在本發明中尤其較佳。在一或多個具體實例中，以視為 100% 之可交聯部分的總數計，至少約 60% 可交聯部分較佳為 $-\text{OH}$ ，更佳約 80% 至約 100% 可交聯部分為 $-\text{OH}$ ，且甚至更佳約 90% 至約 100% 可交聯部分為 $-\text{OH}$ 。在一或多個具體實例中，溶膠化合物較佳基本上不含除 $-\text{OH}$ 以外的可交聯部分，諸如環氧基官能基及其類似基團。因此，在一些具體實例

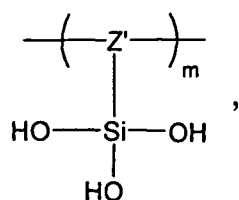
中，以視為 100%之可交聯部分的總數計，溶膠化合物中小於約 3%，更佳小於約 1%，且更佳小於約 0.1%之可交聯部分為環氧基。

應理解，溶膠塗層之特性可藉由改變聚合物或寡聚物主鏈附掛之官能基 R 而定製。舉例而言，適合光衰減部分包括芳族基，諸如苯基、萘、蒽及/或呋唑。該等光衰減部分可用於形成高折射率塗層。同樣，可用於形成低折射率塗層之例示性氟碳化物部分包括 $-R^3CF_3$ 及/或 $-R^3(CF_2)_nCF_3$ ，其中 n 為 1-20 (較佳 1-12)，且各 R^3 個別地選自由 C_1-C_3 烷基且較佳 C_1-C_2 烷基組成之群。

用於本發明之其他適合寡聚物及/或聚合物亦包括包含寡聚物或聚合物主鏈附掛之矽烷醇基 (作為可交聯部分) 及/或矽烷醇封端 (作為可交聯部分) 之化合物。該等寡聚物及/或聚合物可藉由各種方法製備，包括 (但不限於) 自由基聚合、逐步聚合及/或開環聚合。例示性寡聚物及/或聚合物將具有結構

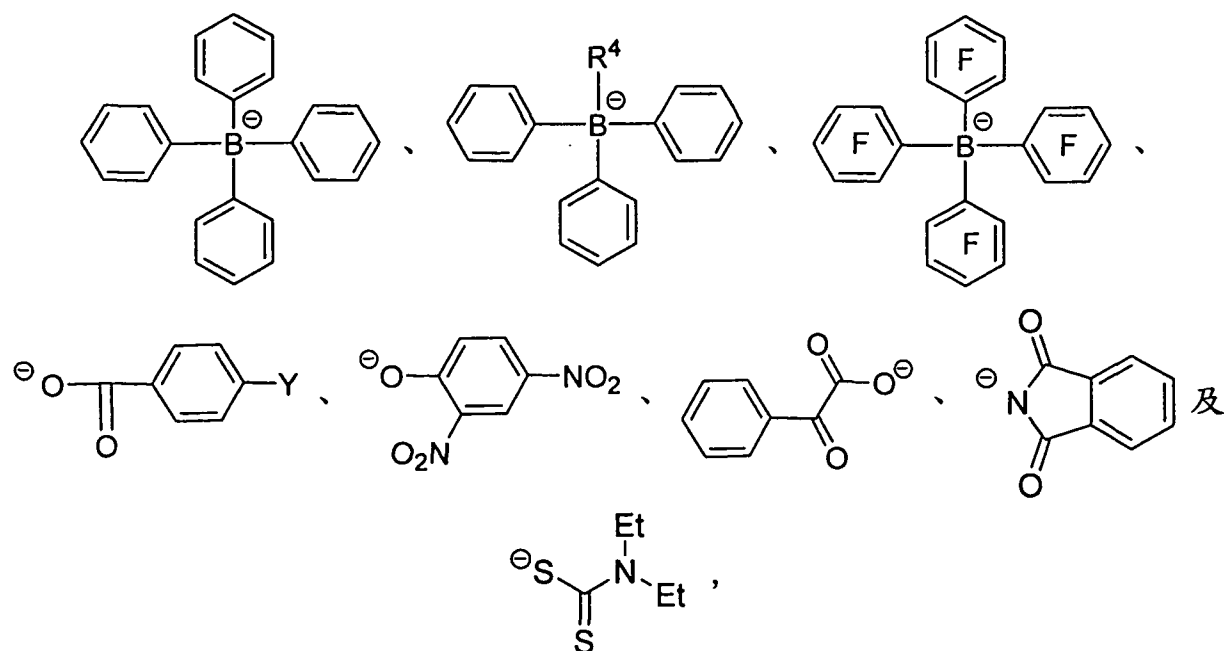


或包含重複單體單元



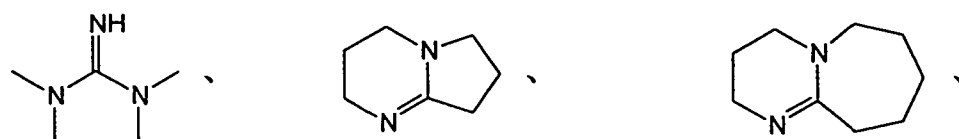
其中 m 表示不考慮主鏈中之分佈或位置的單體重複單元， Z 為聚合物或寡聚物（用 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 基團封端），且 Z' 為寡聚物或聚合物主鏈。

用於本發明組成物之適合鹼產生劑包括在暴露於輻射後產生鹼之任何化合物，光鹼產生劑尤其較佳。鹼產生劑可為離子型或非離子型鹼產生劑，但離子型鹼產生劑尤其較佳。例示性離子型鹼產生劑將包含以離子方式結合於光敏性質子化強鹼陽離子之光敏性陰離子。適合光敏性陰離子包括（但不限於） $^{\ominus}\text{BF}_4$ 、 $\text{SCN}^{\ominus}$ 、 $\text{SeCN}^{\ominus}$ 、

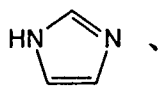


其中 R^4 為 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 且 Y 為 $-\text{H}$ 或 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 。

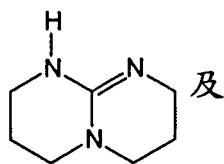
陽離子釋放之適合強鹼包括（但不限於）：



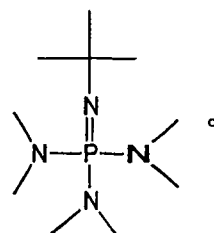
四甲基胍 二氮二環壬烯 二氮二環十一碳烯



咪唑



三氮二環[4.4.0]
癸-5-烯基



第三丁基亞胺基-參
(二甲基胺基)正磷基

尤其較佳之離子型鹼產生劑為四苯基硼酸雙環胍。

非離子型（共價）鹼產生劑包括各種嵌段胺，諸如胺基甲酸酯、O-醯基肱、胺醯亞胺、 α -胺基酮、脘前驅體及芳族脘。鹼產生劑較佳為在照射後釋放強鹼者，其中強鹼在本文中定義為 pK_a 大於約 9.5、更佳大於約 13 且甚至更佳大於約 25 之鹼。在一或多個具體實例中，鹼產生劑基本上不含金屬（亦即以總重量計，包含小於約 1 ppm 且較佳小於約 1 ppb 之金屬）。不考慮具體實例，以視為 100 wt% 之組成物中之固體總重量計，鹼產生劑較佳以約 0.1 wt% 至約 10 wt%、較佳約 0.5 wt% 至約 5 wt% 且甚至更佳約 1 wt% 至約 3 wt% 之含量存在於組成物中。

適合溶劑系統將包括選自由丙二醇單甲醚（PGME）、丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、 γ -丁內酯（GBL）及其混合物組成之群的溶劑。溶劑系統較佳具有約 80°C 至約 210°C 且更佳約 90°C 至約 205°C 之沸點。以視為 100 wt% 之組成物中所有成分之總重量計，溶劑系統較佳以約 20 wt% 至約 99.9 wt%、較佳約 30 wt% 至約 99 wt% 且甚至更佳約 40 wt% 至約 98 wt% 之含量使用。

在一些具體實例中，溶膠組成物基本上（或甚至）由分散或溶解於溶劑系統中之溶膠化合物及鹼產生劑組成。換言之，溶膠組成物較佳不含或基本上不含（亦即以總重量計，小於約 5 wt% 且較佳小於約 3 wt%）其他成分。然而，在其他具體實例中，組成物中可視情況包括其他成分，諸如酸抑止劑（例如有機磺酸（諸如對甲苯磺酸）、磷酸以及酸產生劑（諸如傳統光酸產生劑，諸如三氟甲磺酸三苯基鎂）、界面活性劑（離子型及/或非離子型）及其組合。若存在，以視為 100 wt% 之組成物中鹼產生劑之總重量計，酸抑止劑較佳以約 5 wt% 至約 30 wt%、較佳約 10 wt% 至約 20 wt% 且甚至更佳約 10 wt% 至約 15 wt% 之含量使用。若存在，以視為 100 wt% 之組成物中溶膠化合物之總重量計，界面活性劑較佳以約 0.05 wt% 至約 3 wt%、較佳約 0.05 wt% 至約 2 wt% 且甚至更佳約 0.1 wt% 至約 1 wt% 之含量使用。

應理解，本發明提供一明顯優勢：並非必需使用交聯劑。亦即，溶膠化合物（由鹼催化）提供其內部或本身的必要固化及/或交聯。以視為 100 wt% 之固體總重量計，溶膠組成物較佳包含小於約 3 wt%、更佳小於約 1 wt% 且甚至更佳小於約 0.1 wt% 交聯劑，且甚至更佳基本上不含交聯劑。術語「交聯劑（crosslinking agent）」在本文中可與「交聯劑（crosslinker）」互換使用，且包括諸如以下之化合物：胺基塑膠、甲酚、環氧化物（除溶膠化合物本身上所存在之彼等環氧化物（若存在）以外）、多元醇、酐、縮水甘油醚、乙烯基醚、三聚氰胺、甘脲、苯并胍胺及其混合物。

本發明之組成物較佳在環境條件下藉由將溶膠化合物及鹼產生劑簡單地分散或溶解於適合溶劑系統中且持續足以形成實質上均勻的分散液或溶液之時間來形成。溶膠組成物在形成後宜具有長存放期，且在環境條件（約 23℃）下儲存時，可以一鍋組成物形式儲存至少約 1 個月、較佳約 1 個月至約 12 個月且更佳約 6 個月至約 12 個月之時段。組成物之「存放期（shelf life）」在本文中定義為意謂組成物可在未降解、劣化、硬化或另外以塗層或膜（且尤其可圖案化層）形式損失其功能的情況下儲存的時段。換言之，組成物即使在儲存後仍可施用於基板且圖案化，效能與由新製備組成物形成之塗層的效能相比無顯著差異。

溶膠組成物尤其適用於形成微電子結構。視組成物之功能而定，溶膠組成物在此方法可中方便地提供各種作用。舉例而言，本發明之組成物適用作硬式光罩層、高折射率層或低折射率層、表面粗糙層、障壁層及其類似物。重要的是，本發明之組成物可使用微影技術直接圖案化。

圖 1 (A) - 圖 1 (C) 說明使用本發明之溶膠組成物形成多層堆疊且圖案化。在該方法中，提供具有表面 10a 之基板 10。本發明可使用任何微電子基板。例示性基板 10 包括選自由矽、SiGe、SiO₂、Si₃N₄、SiON、鋁、鎢、矽化鎢、砷化鎢、鍺、鈮、氮化鈮、珊瑚、黑金剛石、摻雜磷或硼之玻璃及上述之混合物組成之群的基板。如圖 1 (A) 所描繪，基板之表面 10a 上可存在或形成視情況存在之中間層 12。中間層 12 可藉由任何已知施用方法來形成，一種較佳

方法為在約 1,000 rpm 至約 3,000 rpm (較佳約 1,250 rpm 至約 1,750 rpm) 之速度下旋塗組成物持續約 30 秒至約 120 秒 (較佳約 45 秒至約 75 秒) 之時段。適合中間層包括選自由旋塗碳層、非晶形碳層、底部抗反射塗層、平面層及上述之組合組成之群的中間層。亦可使用多個中間層 (圖中未示)。無論如何, 基板 10 亦可包含平坦表面, 或其可包括表面構形 (通孔、接觸孔、凸起特徵等)。如本文中所用, 「表面構形」係指基板表面 10a 中或基板表面 10a 上之結構的高度或深度。

如圖 1 (A) 中所示, 接著鄰近於中間層 12 (若存在) 形成溶膠組成物之層。當不存在中間層 12 時, 溶膠層直接鄰近於基板表面 10a 形成 (圖中未示)。溶膠層 14 可藉由施用溶膠組成物之任何已知方法來形成, 一種較佳方法為在約 500 rpm 至約 5,000 rpm (較佳約 800 rpm 至約 3,000 rpm) 之速度下旋塗組成物持續約 20 秒至約 120 秒 (較佳約 30 秒至約 60 秒) 之時段。亦可藉由噴塗或印刷形成溶膠層 14。不考慮具體實例, 在施用溶膠組成物之後, 其較佳加熱至約 40°C 至約 100°C 且更佳約 50°C 至約 100°C 之溫度且持續約 30 秒至約 120 秒 (較佳約 20 秒至約 60 秒) 之時段以蒸發溶劑。應理解, 層 14 之平均厚度將視所要最終用途 (例如保護塗層對比可圖案化層) 而變化。當用作可圖案化塗層時, 溶膠層 14 在烘烤後之平均厚度 (如經 5 點量測) 較佳為約 5 nm 至約 1 mm、更佳約 15 nm 至約 100 μ m 且甚至更佳約 20 nm 至約 10 μ m。所得堆疊 16 展示於圖 1 (A) 中。

如圖 1 (B) 中所示，溶膠層 14 隨後可藉由暴露於適合劑量之輻射，繼之以使層 14 之未暴露部分顯影而圖案化。對於圖案化，使用位於溶膠層 14 上方的光罩 18 暴露溶膠層 14。光罩 18 具有經設計以允許輻射 ($h\nu$) 通過光罩 18 且接觸溶膠層 14 之開放區 18a。光罩 18 之剩餘固體部分 18b 經設計以防止輻射接觸溶膠層 14 之某些區域。熟習此項技術者應容易理解，開放區 18a 及固體部分 18b 之排列是基於待形成於溶膠層 14 中之所要圖案來設計。

溶膠層 14 較佳暴露於波長範圍介於 EUV (13.5 nm) 至 IR (750 nm) 之輻射 (光)。溶膠層 14 宜使用低輻射劑量及暴露時間來圖案化。更特定言之，溶膠層 14 較佳暴露於小於約 50 mJ/cm^2 、更佳約 1 mJ/cm^2 至約 20 mJ/cm^2 、且甚至更佳約 1 mJ/cm^2 至約 15 mJ/cm^2 之劑量，持續小於約 10 秒、較佳約 0.1 秒至約 5 秒且甚至更佳約 1 秒至約 3 秒之時段。在暴露後，溶膠層 14 較佳在約 40°C 至約 130°C 、更佳約 50°C 至約 120°C 之溫度下經受暴露後烘烤，持續約 20 秒至約 60 秒之時段。

暴露後，使暴露於輻射之溶膠層 14 之部分不溶於水性顯影劑或溶劑。更特定言之，由組成物中之鹼產生劑產生鹼，且該鹼與層中之溶膠化合物交聯。當矽烷醇基在聚合物或寡聚物上時，交聯導致交聯網狀物中形成具有式 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 之矽氧烷交聯鍵。此反應演示於圖 2 之流程中。在一或多個具體實例中，交聯鍵基本上由矽氧烷鍵組成 (亦即以視為 100% 之總交聯鍵計，大於約 90%，且較佳大於約

95%交聯鍵為矽氧烷)，或甚至由矽氧烷鍵組成。

如圖 1 (C) 中所示，溶膠層 14 之未暴露部分 14a 接著與水性顯影劑或溶劑接觸以露出中間層 12 (若存在) 或基板 (若不存在中間層)，且留下溶膠層 14 之交聯暴露部分 14b。溶膠層 14 之至少約 95% 未暴露部分 14a 將較佳藉由顯影劑或溶劑移除，更佳至少約 99%，且甚至更佳約 100% 將移除。適合顯影劑為有機或無機鹼性溶液，諸如 KOH 或氫氧化四甲基銨 (TMAH)，且較佳包含在 0.26 N 或 0.26 N 以下之濃度下的 TMAH 水溶液。一些此等顯影劑以商標 PD523AD (可購自 Moses Lake Industries 公司, Moses Lake, WA)、MF-319 (可購自 Shipley, Massachusetts)、MF-320 (可購自 Shipley) 及 NMD3 (可購自 TOK, Japan) 銷售。適合溶劑包括上文所述用於形成組成物的任何溶劑，以及乳酸乙酯、環戊酮、環己酮、MIBC、甲基乙基酮 (MEK)、乙酸正丁酯、庚酮或其混合物。

溶膠層 14 之交聯部分 14b 實質上不溶於溶劑或顯影劑。因此，當經受剝離試驗時，溶膠層 14 之交聯部分 14b 將具有小於約 5%、較佳小於約 1% 且更佳約 0% 之剝離百分比。剝離試驗涉及首先藉由獲取在層的五個不同位置處之量測值的平均值來測定厚度。其為初始平均膜厚度。接著，用溶劑或顯影劑沖洗膜約 30 秒，繼之以在約 500-3,000 rpm 下旋轉乾燥約 20-60 秒以移除溶劑。使用橢圓對稱法再次量測晶圓上該五點之厚度，且測定此等量測值之平均值。其為平均最終膜厚度。

剝離量為初始平均膜厚度與最終平均膜厚度之間的差值。剝離百分比為：

$$\text{剝離}\% = \left(\frac{\text{剝離量}}{\text{初始平均膜厚度}} \right) \times 100。$$

在一些具體實例中，固化（交聯）溶膠部分 14b 較佳在大範圍波長下具有光吸收性，包括小於約 500 nm 之波長（例如 365 nm、248 nm、193 nm、157 nm 或 13.5 nm）。在其他具體實例中，交聯溶膠較佳在暴露波長（例如 365 nm、248 nm、193 nm、157 nm 或 13.5 nm）下實質上透明。

不考慮具體實例，由此方法產生之圖案 20 可為在溶膠層 14 中及由溶膠層 14 形成的通孔、溝槽、線條、間隔等。圖案化堆疊 16' 展示於圖 1 (C) 中。本發明之方法可方便地用於形成特徵尺寸小於約 1 μm、較佳約 10 nm 至約 1 μm、更佳約 20 nm 至約 500 nm 之圖案。如本文中所用，「特徵尺寸」係指圖案化層中或圖案化層上線條或溝槽之寬度或孔直徑，其典型地使用 SEM 或光學顯微鏡影像量測。應理解，可使用本發明之方法形成特徵尺寸在上述範圍內之多種不同類型之特徵。

圖案化溶膠層 14 可充當硬式光罩，以使用蝕刻或離子植入法將圖案 20 轉移至後續層 12 且最終轉移至基板 10。圖案化溶膠層 14 本身亦可方便地作為永久性結構保留於最終裝置中。應理解，由於溶膠層本身可圖案化（亦即直接在溶膠層上進行圖案化），因此執行方法且在不使用光阻或其他影像層的情況下在堆疊 16 中形成結構。因此，如上所

述，在圖案化（暴露及顯影）之前較佳未在本發明之溶膠層 14 頂部上形成層。然而，應理解，視所形成之最終裝置的結構而定，可鄰近於隨後圖案化溶膠層形成其他層。另外，亦應理解，由於圖案直接形成於本發明之溶膠組成物中，因此在直接圖案化上述溶膠層之前在方法或堆疊中亦不存在圖案轉移或濕式/乾式蝕刻。

雖然已關於圖案化詳細描述了本發明，但應理解本文所述之溶膠材料可在不使用光罩的情況下塗佈且交聯。換言之，溶膠組成物亦可用於形成未使用本文所述之微影技術圖案化的塗層或膜。如上文關於圖 1 (A) - 圖 1 (C) 中所描繪之溶膠層 14 之暴露部分 14b 所述，在該種情況下，整個層將交聯且使其不溶於顯影劑或溶劑。

在回顧本文揭示內容及以下具體實例（working example）後，熟習此項技術者應顯而易見本發明之各種具體實例的其他優勢。應理解，除非本文另外指出，否則本文所述之各種具體實例並非必然互相排斥。舉例而言，在一個具體實例中所描述或描繪之特徵亦可包括於其他具體實例中，但並非必然包括。因此，本發明涵蓋本文所述之特定具體實例的多種組合及/或整合。

另外，雖然圖式說明且說明書描述本發明之某些較佳具體實例，但應瞭解該揭示內容僅為實例。本文參照橫截面圖例描述本發明之具體實例，該等橫截面圖例為本發明之理想化具體實例的示意圖。因此，圖例形狀由例如製造技術及/或容許誤差引起變化是可能發生的。本發明之原理

不欲限於特定揭示之具體實例。舉例而言，在圖式中，可出於清晰之目的放大層及區域之尺寸及相對尺寸。另外，本發明之具體實例不應解釋為限於本文所述之區域之特定形狀，而是包括由例如製造引起之形狀偏差。舉例而言，以矩形說明之蝕刻區域可具有圓形或曲線特徵。因此，除非明確指出，否則圖式中說明之區域的種類及其形狀為示意性的且並非必然打算說明裝置區域之精確形狀，且不欲限制本發明之範疇。

如本文中所用，當在兩個或兩個以上條目之清單中使用時，「及/或」一詞意指可單獨使用所列條目中之任一者或可使用兩個或兩個以上所列條目之任何組合。舉例而言，若組成物描述為含有或不包括組分 A、B 及/或 C，則組成物可含有或不包括僅 A；僅 B；僅 C；A 與 B 組合；A 與 C 組合；B 與 C 組合；或 A、B 與 C 組合。

本說明書亦使用數值範圍來定量與本發明之各種具體實例有關的某些參數。應瞭解，當提供數值範圍時，該等範圍應解釋為提供僅列舉範圍下限值之主張界限以及僅列舉範圍上限值之主張界限的字面支持。舉例而言，所揭示之約 10 至約 100 之數值範圍提供列舉「大於約 10」（無上限）之主張及列舉「小於約 100」（無下限）之主張的字面支持。

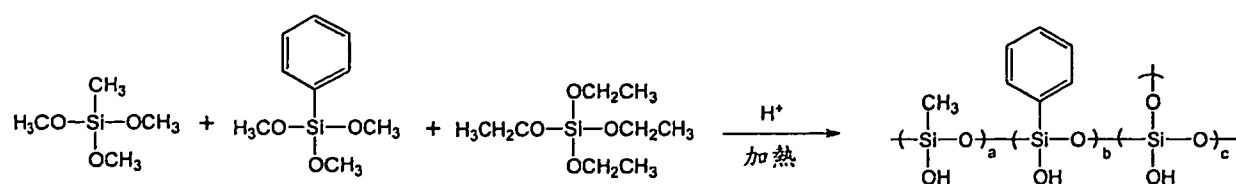
實施例

以下實施例陳述本發明之方法。然而，應瞭解，此等實施例以說明的方式提供且其中無一者應視為對本發明整

體範疇之限制。

實施例 1

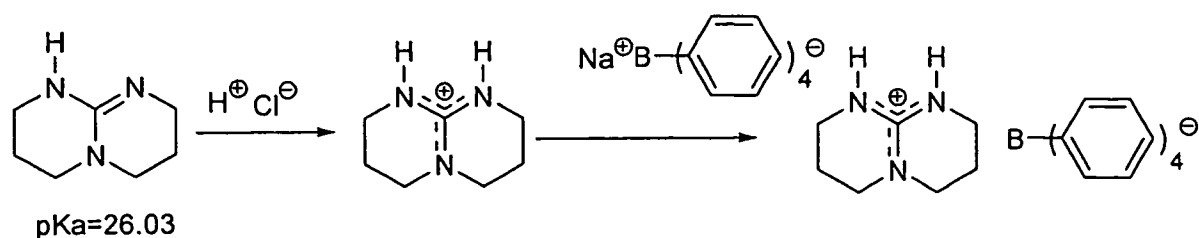
合成溶膠聚合物 1



在該實施例中，藉由將 2.83 g 苯基三甲氧基矽烷 (Gelest 公司, Morrisville, PA)、17.22 g 甲基三甲氧基矽烷 (Gelest 公司, Morrisville, PA)、7.43 g 原矽酸四乙酯 (TEOS, Gelest 公司, Morrisville, PA) 及 56.06 g 丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA, Ultra Pure Solutions 公司, Castroville, CA) 添加至圓底燒瓶中來製備溶膠聚合物。歷時 10 分鐘時間，在攪拌下將 16.03 g 3 N 乙酸溶液 (17.6% 乙酸 [Aldrich, St Louis, MO] 及 82.4% 水) 添加至燒瓶中。圓底燒瓶配備有蒸餾頭、蒸餾管柱及收集燒瓶。在 95°C 下加熱溶液 6-8 小時。

實施例 2

合成 1,5,7-三氮雙環[4.4.0]癸-5-烯基四苯基硼酸鹽



在該實施例中，合成離子型鹼產生劑。首先，將鹼 1,5,7-三氮雙環[4.4.0]癸-5-烯 (10 mmol, Aldrich, St. Louis, MO)

溶解於 10 mL 10% HCl (Aldrich; St. Louis, MO) 水溶液中，接著添加四苯基硼酸鈉 (NaBPh_4 , 10.5 mmol; Alfa Aesar; Ward Hill, MA) 於 10 mL 水中之溶液。過濾鹽沈澱物，用水洗滌若干次且用甲醇 (Aldrich) 洗滌。接著使其自甲醇與氯仿之 4:1 混合物 (Aldrich) 再結晶且真空乾燥。

實施例 3

固化光敏性溶膠塗層 1

藉由使 4.0 g 溶膠聚合物 1 與 2.0 g 含 0.25 wt% 之 1,5,7-三氮雙環-[4.4.0]-癸-5-烯基四苯基硼酸鹽之丙二醇單甲醚 (PGME, Ultra Pure Solutions 公司, Castroville, CA) 在 12.0 g PGME 中混合來製備光敏性溶膠組成物。使用孔徑為 100 nm 之 PTFE 過濾器過濾所得溶液，接著以 1,500 rpm 之速度旋塗於 4 吋矽晶圓上。所得塗層厚度為 70 nm。接著在 100°C 下烘烤經塗佈之晶圓 60 秒，且使用 Oriel 寬頻 UV 光源 (14.8 mJ/cm^2) 暴露於紫外 (UV) 光持續不同時段。接著在 100°C 下烘烤經暴露之晶圓 60 秒，且使用 PD532AW (Moose Lake Chemicals, Moose Lake, WA) 顯影 30 秒。接著用去離子水沖洗晶圓且旋轉乾燥。量測塗層厚度，且除以初始厚度 (70 nm) 以獲得相對厚度。塗層對於暴露時間之相對厚度描繪於圖 3 中，其證明該材料可在低溫烘烤 (100°C) 下以極短暴露時間 (<1.5 秒) 固化。

實施例 4

溶膠塗層 1 之存放期

將根據實施例 3 製備之溶膠塗層 1 在室溫下儲存於密

封瓶中三個月。接著將調配物以 1,500 rpm 之速度旋塗於 4 吋矽晶圓上。量測到所得層之厚度為 70 nm，且未觀測到塗層厚度之顯著變化。

實施例 5

圖案化溶膠塗層 1

使用根據實施例 3 中之程序製備及暴露的經塗佈晶圓形成圖案化基板。光罩置於經塗佈晶圓與 UV 光源之間。暴露時間為 5 秒。暴露後，在 100°C 下烘烤晶圓 60 秒，接著用顯影劑（PD532AW）洗滌 60 秒。接著用去離子水沖洗晶圓且旋轉乾燥。將光罩上的圖案轉移至溶膠塗層。圖 4 展示如用光學顯微鏡（1600×放大倍率）所觀察的圖案，其展示小至 1 μm 的特徵。

實施例 6

圖案化抗反射底層頂部上之溶膠塗層 1

將抗反射塗料（DUV42；Brewer Science 公司，Rolla, MO）旋塗於晶圓上且在 205°C 下烘烤 60 秒。將實施例 3 中製備之溶膠塗層 1 旋塗於經固化 DUV42 塗層頂部，以鄰近於抗反射塗層形成層，接著在 100°C 下烘烤。接著使經塗佈晶圓暴露於來自 Amphibian Exposer 之 248 nm 光持續不同時段，接著使用 PD532AW 顯影。圖 5 展示自上而下 SEM 圖片（200,000×放大倍率）且圖 6 展示圖案化晶圓之 SEM 橫截面（200,000×放大倍率），其顯示 200 nm 線條。

實施例 7

光敏性溶膠塗層 2

藉由使 4.0 g 溶膠聚合物 1 與 4.0 g 含 0.25 wt% 1,5,7-三氮雙環[4.4.0]癸-5-烯基四苯基硼酸鹽之 PGME 及 12.0 g PGME 混合來製備光敏性溶膠組成物。接著使用孔徑為 100 nm 之 PTFE 過濾器過濾所得溶液，接著以 1,500 rpm 之速度旋塗於 4 吋矽晶圓上。所得塗層之厚度為 70 nm。接著在 100°C 下烘烤經塗佈晶圓 60 秒，且使用 Oriel 寬頻 UV 光源 (14.8 mJ/cm^2) 暴露於紫外 (UV) 光持續不同時段。光罩置於經塗佈晶圓與 UV 光源之間。暴露時間為 5 秒。暴露後，在 100°C 下烘烤晶圓 60 秒，用顯影劑 (PD532AW) 洗滌 60 秒，用去離子水沖洗，接著旋轉乾燥。將光罩上的圖案轉移至溶膠塗層。圖 7 展示自上而下 SEM 圖片 ($200,000\times$ 放大倍率)，且圖 8 展示 SEM 橫截面 ($200,000\times$ 放大倍率)，其顯示 200 nm 線條。

實施例 8

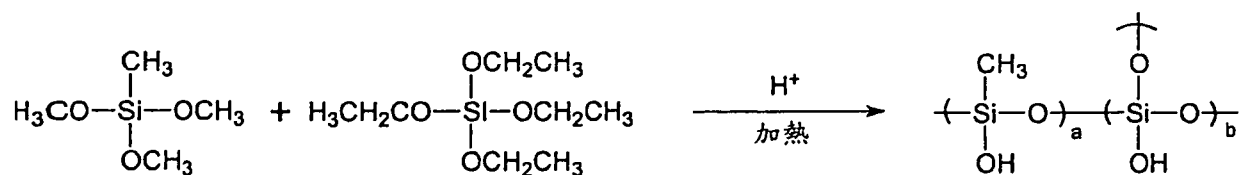
光敏性溶膠塗層 3

藉由使 4.0 g 溶膠聚合物 1、4.0 g 含 0.25 wt% 之 1,5,7-三氮雙環[4.4.0]癸-5-烯基四苯基硼酸鹽之 PGME、3.0 g 對甲苯磺酸 (PTSA, Aldrich, St Louis, MO) 之 PGME 溶液與 3.0 g PGME 混合來製備光敏性溶膠組成物。使用孔徑為 100 nm 之 PTFE 過濾器過濾所得溶液，接著以 1,500 rpm 之速度旋塗於 4 吋矽晶圓上。在 100°C 下烘烤經塗佈晶圓 60 秒，接著使用 Oriel 寬頻 UV 光源暴露於紫外 (UV) 光持續不同時段。在 100°C 下烘烤經暴露晶圓 60 秒，接著使用 PD532AW 顯影 60 秒。用去離子水沖洗晶圓且旋轉乾燥。圖 9 展示如

用光學顯微鏡（1600×放大倍率）所觀察的圖案化溶膠層。

實施例 9

合成 193 nm 透光溶膠聚合物



藉由將 8.0 g 甲基三甲氧基矽烷、20.8 g 原矽酸四乙酯及 50.0 g PGMEA 添加至圓底燒瓶中來製備透光溶膠聚合物。歷時 10 分鐘時間，在攪拌下將 22.0 g 3 N 乙酸溶液添加至燒瓶中。接著給圓底燒瓶配備蒸餾頭、蒸餾管柱及收集燒瓶。在 95°C 下加熱溶液 6 小時。

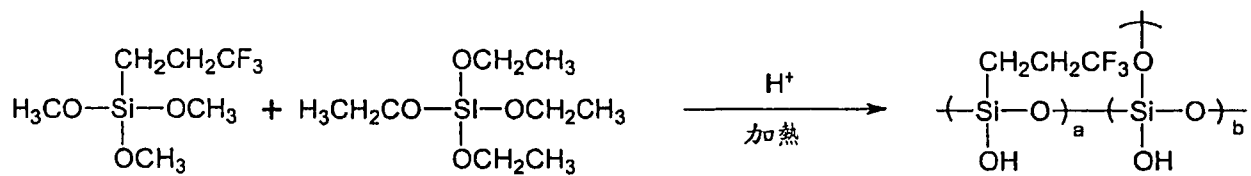
實施例 10

圖案化 193 nm 透光溶膠聚合物

藉由將旋塗碳（OptiStack SOC110D；Brewer Science 公司，Rolla, MO）旋塗於晶圓上，接著在 205°C 下烘烤 60 秒來製備晶圓堆疊。接著，將實施例 8 之透光溶膠聚合物旋塗於經固化 SOC 層頂部上以鄰近於 SOC 層形成溶膠層，接著在 100°C 下烘烤 60 秒。接著，使用 Oriel 寬頻 UV 光源（14.8 mJ/cm²）使堆疊暴露於紫外（UV）光持續不同時段。將光罩置於經塗佈晶圓與 UV 光源之間以圖案化溶膠層。暴露時間為 5 秒。暴露後，在 100°C 下烘烤晶圓 60 秒，接著用顯影劑（PD532AW）洗滌 60 秒。接著用去離子水沖洗晶圓且旋轉乾燥。圖 10 展示如用光學顯微鏡（1600×放大倍率）所觀察的圖案化溶膠層。

實施例 11

合成低折射率溶膠聚合物



藉由將 15.0 g (3,3,3-三氟丙基)三甲氧基矽烷 (Gelest 公司, Morrisville, PA)、75.0 g 原矽酸四乙酯及 10.5 g PGMEA 添加至圓底燒瓶中來製備低折射率溶膠聚合物。歷時 10 分鐘時間，在攪拌下將 10.51 g 3N 乙酸溶液添加至燒瓶中。圓底燒瓶配備有蒸餾頭、蒸餾管柱及收集燒瓶。在 95°C 下加熱溶液 6 小時。

實施例 12

光敏性低折射率塗層 1

藉由使 9.0 g 實施例 8 之溶膠聚合物與 3.0 g 含 0.25 wt% 之 1,5,7-三氮雙環-[4.4.0]癸-5-烯基四苯基硼酸鹽之 PGME 混合來製備光敏性低折射率溶膠塗層。使用孔徑為 100 nm 之 PTFE 過濾器過濾所得溶液，接著以 500 rpm 之速度旋塗於 4 吋矽晶圓上產生厚度為 200 nm 之塗層。使用橢偏儀在 633 nm 下量測到塗層折射率為 1.28。接著，使用 Oriel 寬頻 UV 光源使經塗佈晶圓暴露於紫外 (UV) 光持續不同時段。接著在 60°C 下烘烤經暴露晶圓 60 秒且使用 PGME 顯影 60 秒。接著用 PGME 沖洗晶圓且旋轉乾燥。圖 11 展示如用光學顯微鏡 (1600×放大倍率) 所觀察的所得圖案。

實施例 13

光敏性低折射率塗層 2

藉由使 12.0 g 實施例 10 之溶膠聚合物與 3.0 g 含 0.25 wt% 之 1,5,7-三氮雙環[4.4.0]癸-5-烯基四苯基硼酸鹽之 PGME 及 1.5 g 含 0.05 wt% 之 PTSA 之 PGME 混合來製備光敏性低折射率溶膠塗層。使用孔徑為 100 nm 之 PTFE 過濾器過濾所得溶液，且以 500 rpm 之速度旋塗於 4 吋矽晶圓上產生厚度為 400 nm 之塗層。使用橢偏儀在 633 nm 下量測到塗層折射率為 1.28。接著，使用 Oriel 寬頻 UV 光源使經塗佈晶圓暴露於紫外（UV）光持續不同時段。接著在 60°C 下烘烤經暴露晶圓 60 秒且使用 PGMEA 顯影 60 秒。接著用 PGMEA 沖洗晶圓且旋轉乾燥。圖 12 展示如用光學顯微鏡（1600×放大倍率）所觀察的所得圖案。

【圖式簡單說明】

圖 1（A）-圖 1（C）為描繪由本發明方法形成之結構的示意圖（不按比例）；

圖 2 為溶膠組成物在暴露於輻射後之交聯及固化的反應流程；

圖 3 為展示實施例 3 中光敏性溶膠塗層之對比曲線的圖形；

圖 4 為用光學顯微鏡獲取之實施例 5 之圖案化溶膠塗層 1 的影像；

圖 5 為在實施例 6 之抗反射塗層頂部之圖案化溶膠塗

層 1 之 SEM 影像；

圖 6 為圖 5 中圖案化溶膠塗層之 SEM 橫截面影像；

圖 7 為實施例 7 之圖案化溶膠塗層 2 的 SEM 影像；

圖 8 為圖 7 中圖案化溶膠塗層 2 之 SEM 橫截面影像；

圖 9 為用光學顯微鏡獲取之實施例 8 之圖案化溶膠塗層 3 的影像；

圖 10 為用光學顯微鏡獲取之在實施例 10 之旋塗碳層頂部之圖案化透光溶膠塗層的影像；

圖 11 為用光學顯微鏡獲取之實施例 12 之圖案化光敏性低折射率塗層 1 的影像；及

圖 12 為用光學顯微鏡獲取之實施例 13 之圖案化光敏性低折射率塗層 2 的影像。

【主要元件符號說明】

10：基板

10a：基板表面

12：中間層

14：溶膠層

14a：未暴露部分

14b：交聯暴露部分

16：堆疊

16'：圖案化堆疊

18：光罩

18a：開放區

18b：固體部分

20：圖案

七、申請專利範圍：

1.一種形成微電子結構之方法，該方法包含：

提供具有表面之基板；

視情況在該表面上形成中間層；

鄰近於該中間層（若存在）或鄰近於該基板表面（若不存在中間層）形成溶膠組成物之層，該溶膠組成物包含溶解或分散於溶劑系統中之溶膠化合物及鹼產生劑；

使該溶膠層暴露於輻射以產生該溶膠層之暴露部分及未暴露部分；及

使該溶膠層與溶劑或水性鹼性顯影劑接觸，以便移除該等未暴露部分且產生圖案化溶膠層，該圖案化溶膠層包含圖案，該圖案包含特徵尺寸小於約 $1\ \mu\text{m}$ 之特徵。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等特徵係選自由通孔、線條、溝槽、間隔及其組合組成之群。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該暴露導致該溶膠層之該等暴露部分交聯。

4.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該等交聯暴露部分包含具有式 -O-Si-O- 之交聯鍵。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，該溶膠層在顯影劑或溶劑中具有初始溶解度，其中在該暴露後，該溶膠層之該等暴露部分在顯影劑或溶劑中具有最終溶解度，該最終溶解度小於該初始溶解度。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該溶膠化合物為由烷氧基矽烷、有機矽烷、具有附掛矽烷醇基之化合物或

其組合製備之聚合物及/或寡聚物。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，該溶膠化合物包含重複單體單元，該等重複單體單元包含矽且具有鍵結於該矽之可交聯部分。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中以視為 100%之可交聯部分的總數計，至少約 60%該等可交聯部分為-OH基團。

9.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中以視為 100%之可交聯部分的總數計，該溶膠化合物中小於約 3%之該等可交聯部分為環氧基。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該暴露期間，該鹼產生劑釋放 pK_a 大於約 9.5 之鹼。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鹼產生劑為包含陰離子及質子化強鹼陽離子之離子型鹼產生劑。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該陰離子為四苯基硼酸根，且其中該陽離子為四甲基胍、二氮二環壬烯、二氮二環十一碳烯、咪唑、三氮二環[4,4,0]癸-5-烯或第三丁基亞胺基-參(二甲基胺基)正膦基。

13.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該暴露包含使該溶膠層經受小於約 50 mJ/cm^2 之輻射持續小於約 10 秒之時段。

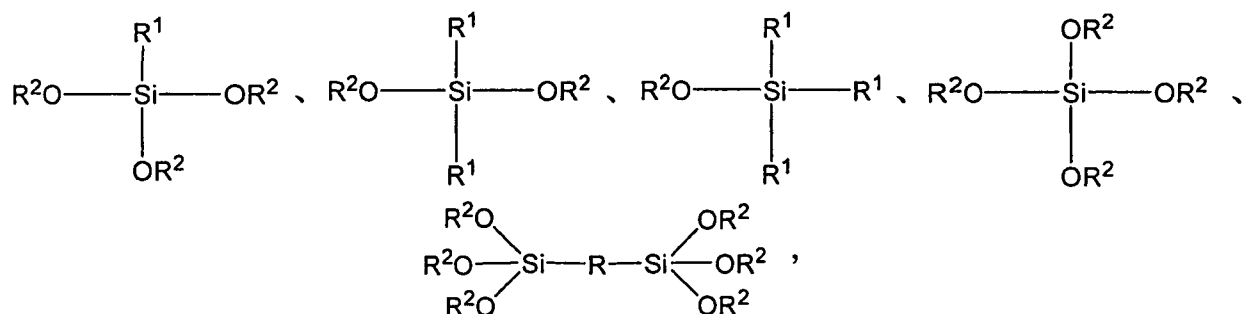
14.一種輻射敏感溶膠組成物，該組成物包含分散或溶解於溶劑系統中之溶膠化合物及離子型鹼產生劑，該溶膠化合物包含重複單體單元，該等重複單體單元包含矽且具

有鍵結於該矽之可交聯部分，其中以視為 100% 之可交聯部分的總數計，至少約 80% 該等可交聯部分為 -OH 基團。

15. 如申請專利範圍第 14 項之組成物，其中該離子型鹼產生劑在暴露於輻射後能夠釋放 pKa 至少為約 9.5 之鹼。

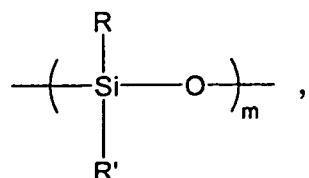
16. 如申請專利範圍第 14 項之組成物，其中該化合物基本上不含環氧基。

17. 如申請專利範圍第 14 項之組成物，其中該溶膠化合物為選自由以下組成之群的前驅體之聚合物及/或寡聚物：



及前述之組合，其中各 R^1 個別地選自由烷基、光衰減部分、氟碳化物部分組成之群，且各 R^2 個別地選自由烷基組成之群。

18. 如申請專利範圍第 14 項之組成物，其中該溶膠化合物係選自由包含以下重複單元之聚合物及/或寡聚物組成之群：



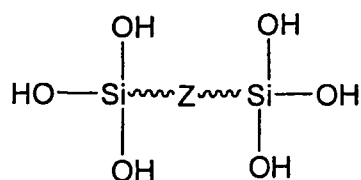
其中 m 表示不考慮主鏈中之分佈或位置的單體重複單元，各 R 個別地選自由烷基、光衰減部分、氟碳化物部分及 -OH

組成之群，且各 R' 為該可交聯部分。

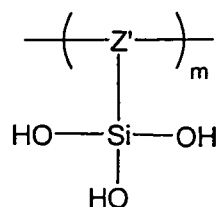
19. 如申請專利範圍第 18 項之組成物，其中各 R' 個別地選自由 -OH 及環氧基組成之群，其中至少約 80% 該等 R' 基團為 -OH 基團。

20. 如申請專利範圍第 18 項之組成物，其中各 R' 為 -OH。

21. 如申請專利範圍第 14 項之組成物，其中該溶膠化合物係選自由包含結構



或包含重複單元



之聚合物及/或寡聚物組成之群，

其中 m 表示不考慮主鏈中之分佈或位置的單體重複單元，Z 為聚合物或寡聚物，且各 Z' 為聚合物或寡聚物主鏈。

22. 如申請專利範圍第 14 項之組成物，該組成物具有至少約 6 個月的存放期。

23. 如申請專利範圍第 14 項之組成物，該組成物另外包含選自由酸抑止劑、界面活性劑及其組合組成之群的其他成分。

24. 一種微電子結構，該結構包含：

具有表面之基板；

鄰近於該基板表面之視情況存在之中間層；及

鄰近於該中間層或鄰近於該基板表面（若不存在的中間層）之溶膠層，該溶膠層包含分散或溶解於溶劑系統中之溶膠化合物及離子型鹼產生劑，該溶膠化合物包含矽且具有鍵結於該矽之可交聯部分，其中以視為 100% 之可交聯部分的總數計，至少約 80% 該等可交聯部分為 -OH 基團。

25. 如申請專利範圍第 24 項之結構，該結構不含鄰近於該溶膠層之光阻或影像層。

八、圖式：

(如次頁)