



(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 I449084 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：099120756

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 25 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/027 (2006.01)**

(30)優先權：2009/06/26 美國 61/269,600

2009/11/19 美國 61/281,681

(71)申請人：羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS
LLC (US)

美國

(72)發明人：裴榮喆 BAE, YOUNG CHEOL (KR)；卡多拉西亞 湯瑪斯 CARDOLACCIA,
THOMAS (US)；劉易 LIU, YI (CN)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200807503

TW 200845203

US 7288454B2

審查人員：湯欽全

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：5 共 0 頁

(54)名稱

形成電子裝置之方法

METHODS OF FORMING ELECTRONIC DEVICES

(57)摘要

本發明提供形成電子裝置之方法。該方法包括鹼性處理光阻圖案並允許形成高密度光阻圖案。該方法特別適用於半導體裝置製造中。

Methods of forming electronic devices are provided. The methods involve alkaline treatment of photoresist patterns and allow for the formation of high density resist patterns. The methods find particular applicability in semiconductor device manufacture.

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：99/20756

※ 申請日：99.6.25 ※IPC 分類：H01L 21/02 12006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

形成電子裝置之方法

METHODS OF FORMING ELECTRONIC DEVICES

二、中文發明摘要：

本發明提供形成電子裝置之方法。該方法包括鹼性處理光阻圖案並允許形成高密度光阻圖案。該方法特別適用於半導體裝置製造中。

三、英文發明摘要：

Methods of forming electronic devices are provided. The methods involve alkaline treatment of photoresist patterns and allow for the formation of high density resist patterns. The methods find particular applicability in semiconductor device manufacture.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1A至1H)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	基板		
102	待蝕刻之一層或多層層體/下方層		
103	硬遮罩層	103'	圖案化硬遮罩層
104	底部抗反射塗層/抗反射層		
104'	圖案化 BARC	106	第一光敏層
106'	第一光阻圖案		
106"	硬化的光阻圖案/硬烘烤後之光阻圖案		
108	活化輻射	110	遮罩
112	改性之第一光阻圖案表面/鹼改性表面區域/鹼性表面		
114	第二光敏層/熱敏層		
114'	未反應之第二光敏組成物之層/覆蓋於第一光阻圖案之第二光敏層		
116	蝕刻接觸孔特徵圖案/原始接觸孔		

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

六、發明說明：

本發明主張申請於 2009 年 6 月 26 日之第 61/269,600 號及申請於 2009 年 11 月 19 日之第 61/281,681 號美國臨時申請案根據 35U.S.C. §119(e)之優先權保護，該等申請案之內容整體併入此處作為參考。

【本發明所屬之技術領域】

本發明大體上係關於電子裝置之製造。更具體地說，本發明係關於形成光微影圖案之方法，其中光阻圖案使用可有效地使該光阻圖案之表面呈鹼性之材料處理。本發明於用於形成高密度微影圖案及特徵之半導體裝置之製造有其特殊用途。

【先前技術】

於半導體製造工業中，光阻材料係用於將影像轉移至一層或多層設置於半導體基板上之下方層（如金屬、半導體或電介質層）以及轉移至該基板本身。為了提升半導體裝置之積體密度並形成具有奈米範圍尺寸之結構，已經並持續開發具有高解析度之光阻及光微影加工工具。

一種於半導體裝置中實現奈米(nm)級特徵尺寸之方法係在化學增幅光阻之曝光過程中使用短波長光，如 193nm 或更短波長。浸沒式微影有效地提升成像裝置（如具有 KrF 或 ArF 光源之掃描器）之透鏡之數值孔徑。此浸沒式微影的完成係藉由在成像裝置之底表面與半導體晶圓之上表面之間使用相對較高折射率流體（即浸沒流體）。與使用空氣或惰性氣體介質相比，該浸沒流體使大量的光聚焦

於光阻層。

由瑞利(Rayleigh)方程式所定義之理論解析度極限如下所示：

$$R = k_1 \frac{\lambda}{NA}$$

其中 k_1 為製程因子， λ 為成像工具之波長， NA 為成像透鏡之數值孔徑。當將水用作浸沒流體時，最大數值孔徑可增大，如從 1.2 至 1.35。對於 k_1 為 0.25 之印刷線及空間圖案之例，193nm 浸沒掃描器僅能分辨 36nm 半節距線及空間圖案。因低虛像對比(aerial image contrast)及暗場遮罩(其中 k_1 之理論極限為 0.35)，印刷接觸孔或任何 2D 圖案進一步受到限制。接觸孔的最小半節距因此限制於約 50nm。標準浸沒式微影製程通常不適用於製造具有更高解析度之裝置。

為了努力實現較高解析度並提高傳統製造工具之能力使其超越理論解析度極限，已提出了多種雙重圖案化製程，如自對準式雙重圖案化(SADP)、微影-蝕刻-微影-蝕刻(LELE)及微影-微影-蝕刻(LLE)技術。然而，該等典型實施之技術存在一種或多種缺陷。SADP 製程典型地具有相對較多數目的製程步驟，因此負面影響生產通量。LELE 技術中，晶圓在微影及蝕刻加工模塊之間來回傳送以及蝕刻及光阻製程本身可引起產品污染及缺陷。LLE 製程包括第一微影(lithographic)(L1)光阻圖案之形成及安定化以及之後的第二微影(L2)圖案之形成。已揭示了多種光阻安定化

技術，如離子注入、UV 固化、熱硬化、熱固化及化學固化。美國專利申請案公開第 US 2008/0199814 A1 號(*Brzozowy* 等)揭示了一種外塗化學固化技術，於該技術中將定影液塗覆於光阻圖案上，該定影液包括溶劑、含有至少兩個與光阻聚合物中的錨定基團反應之官能基之定影化合物、以及視需要之添加劑，諸如催化劑、表面活性劑及聚合物。雖然 LLE 製程包含之製程步驟比 SADP 及 LELE 製程之製程步驟少，但是難免發生以下問題：在光阻安定化過程中之圖案變形；在 L2 光阻之塗覆/軟烘烤製程中之 L1 光阻層與 L2 光阻層間之互混；在 L2 之曝光/顯影製程中之 L1 圖案顯影。

本領域持續需要解決一個或多個與上述現有技術相關之問題之微影方法。

【發明內容】

於本發明之第一態樣，提供形成電子裝置之方法。該方法包括：(a) 提供包括待圖案化之一層或多層層體之半導體基板；(b) 於該一層或多層層體上形成光阻圖案，其中該光阻圖案包括第一複數個開口；(c) 使用有效地使該光阻圖案表面呈鹼性之材料處理該光阻圖案；(d) 於硬烘烤製程中熱處理該光阻圖案；(e) 將組成物層塗覆於該第一複數個光阻圖案之開口中，該組成物包括樹脂成份及酸產生劑；(e) 將該層曝露於使該酸產生劑生成酸之條件；以及(f) 使顯影劑溶液接觸該光阻圖案及該層。

於本發明之又一態樣，提供經塗覆之基板。經塗覆之

基板包括：(a) 包括待圖案化之一層或多層層體之半導體基板；(b) 於該待圖案化之一層或多層層體上之光阻圖案，該光阻圖案包括第一複數個開口且具有鹼性表面；以及(c) 於該光阻圖案之第一複數個開口中之組成物層，該組成物包括樹脂成份及酸產生劑。

【實施方式】

本發明可實現改進之微影圖案化技術，如用於接觸孔及溝槽之形成之收縮製程(shrink process)；以及實現具有各式形狀(諸如環或柱幾何形狀)之光阻圖案之圖案化。

將參考第 1A 圖至第 1H 圖來說明本發明之實施態樣，該等圖為本發明之微影收縮製程之例示流程圖。雖然該例示製程為接觸孔之收縮製程，但應明白該製程可應用於電子裝置製造中之其他收縮應用。本發明所使用之術語“接觸孔”係包括通孔。典型地，接觸孔形成於一層或多層電介質材料中，如一層或多層氧化物層(例如經摻雜或無摻雜之氧化矽層)，且用於形成該接觸孔底部之下方特徵為導體或半導體，如金屬或半導體層或區域。該接觸孔可例如將兩層金屬層連接或將金屬層與半導體基板之活性區域連接。

第 1A 圖描繪基板 100，其可包括各式層體及形成於該等層體表面上之特徵。該基板可為以下材料：例如半導體(如矽或化合物半導體(如 III-V 或 II-VI))、玻璃、石英、陶瓷、銅等。典型地，該基板為半導體晶圓，如單晶矽或化合物半導體晶圓，且可具有一層或多層層體以及形成於

該等層體表面上之圖案化特徵。可將待圖案化之一層或多層層體 102 提供於基板 100 上。視需要地，例如當欲於基板材料中形成溝槽時，該下方底基板材料本身可為經圖案化者。於將下方底基板材料本身圖案化之例中，該圖案將被視為待形成於該基板之層中。

該等層體可包括例如，一層或多層導電層，如鋁、銅、鉬、鈮、鈦、鎢、合金、該等金屬之氮化物或矽化物、經摻雜之非晶矽層或經摻雜之聚合矽層；一層或多層電介質層，如氧化矽層、氮化矽層、氧氮化矽層或金屬氧化物層；半導體層，如單晶矽層；以及上述層體之組合。待蝕刻之層體可藉由多種技術形成，如化學氣相沉積法(CVD)，如電漿輔助 CVD、低壓 CVD 或外延生長；物理氣相沉積法(PVD)，如濺射法或蒸發；或電鍍法。該待蝕刻之一層或多層層體 102 之特定厚度可視材料及所形成之特定裝置而定。

視待蝕刻之特定層、膜厚度及欲使用的光微影材料及製程而定，較佳將硬遮罩層 103 及/或底部抗反射塗層 (BARC)104 設置於層體 102 上，其中該底部抗反射塗層 (BARC)104 上將塗覆光阻層。使用硬遮罩層可能為所欲者，例如與非常薄的光阻層一起使用時，其中待蝕刻之層體需顯著的蝕刻深度、及/或其中特定的蝕刻劑具有弱光阻選擇性。當使用硬遮罩層時，待形成之光阻圖案可轉移至該硬遮罩層，該硬遮罩層轉而可用作蝕刻下方層 102 之遮罩。適合的硬遮罩材料及形成方法為本領域所習知。典型的材料包括例如鎢、鈦、氮化鈦、氧化鈦、氧化鋇、氧化

鋁、氧氮化鋁、氧化鉛、非晶碳、氧氮化矽及氮化矽。硬遮罩層 103 可包括單層或不同材料之多層。該硬遮罩層可藉由化學或物理氣相沉積技術形成。

底部抗反射塗層 104 可能為所欲者，否則該基板及/或下方層在光阻曝光過程中會反射相當量的入射輻射，從而負面影響所形成的圖案之質量。此塗層可改進聚焦深度、曝光寬容度、線寬一致性及 CD 控制。抗反射塗層典型用於下述：光阻曝光於深紫外光(300 nm 或更短波長)，例如 KrF 準分子雷射光(248 nm)、ArF 準分子雷射光(193 nm)、電子束及軟 x 射線等。抗反射塗層 104 可包括單層或由不同層組成之多層。適合的抗反射材料及形成之方法為本領域所習知。抗反射材料可商業上獲得，如羅門哈斯電子材料有限公司(Rohm and Haas Electronic Materials LLC, Marlborough, MA USA)販售之商標名為 AR 之抗反射材料，如 AR™ 40A 及 AR™ 124 抗反射劑。

第一光敏組成物係塗覆至基板而於抗反射層 104(若有該層)上，以形成第一光敏層 106。本發明所使用之術語“光敏材料”、“光敏組成物”及“光阻”係可交替使用者。適合的光阻材料為本領域所習知，包括如丙烯酸酯系、酚醛清漆系及矽化學物系之光阻材料。適合的光阻係揭示於如美國申請案公開第 US20090117489 A1 號、第 US20080193872 A1 號、第 US20060246373 A1 號、第 US20090117489 A1 號、第 US20090123869 A1 號以及美國專利第 7,332,616 號中。適用於本發明之方法之光阻材料

包括正向作用材料及負向作用材料兩種。適合的正向作用材料包括正向作用化學增幅光阻，其進行該組成物之一種或多種成份之酸不安定基的光酸促進去保護反應，以使該光阻塗層之曝光區域比未曝光區域更易溶於水性顯影劑中。典型的光阻樹脂之光酸不安定基包括含有三級非環烷基碳(如第三丁基)之酯基或含有共價鍵聯至該酯之羧基氧之三級脂環碳(如甲基金剛烷基)之酯基。亦典型的為縮醛光酸不安定基。

該光敏組成物包括樹脂成份及光活化成份。該樹脂較佳具有賦予該光阻鹼性水溶液顯影性之官能基。例如，典型為包括極性官能基，如羧基或羧酸酯之樹脂黏合劑。組成物中樹脂成份之用量足以使該組成物之曝光層於顯影劑溶液(如鹼性水溶液)中顯影。該樹脂成份典型地佔光阻之總固體之約 70 至約 97 重量%。

該光敏組成物進一步包括光活化成份，該光活化成份之用量足以在曝光至活化輻射時於該組成物之塗層中生成潛像。例如，該光活化成份適合以光阻之總固體約 1 至 20 重量%的量存在。於光阻組成物中，典型的光活化成份為光酸產生劑。適合的 PAG 已為化學增幅光阻領域所習知且包括鎢鹽，如三苯基鎢鹽、硝基苄基衍生物、磺酸酯、重氮甲烷衍生物、乙二醇衍生物、N-羥基亞胺化合物之磺酸酯衍生物及含鹵素三吡化合物。可使用一種或多種該等 PAG。

光阻典型之視需要之添加劑為添加鹼、特別是四丁基氫氧化銨(TBAH)或四丁基乳酸銨，其可提升顯影光阻之浮

凸影像的解析度。對於在 193 nm 成像之光阻而言，典型的添加鹼為受阻胺，如二氮雜雙環十一碳烯或二氮雜雙環壬烯。該添加鹼係適合地以相對較小的量使用，如相對於總固體約 0.03 至 5 重量%。

用於本發明之光阻亦可含有其他視需要之材料。例如，其他視需要之添加劑包括抗條痕劑、增塑劑及增速劑。除了填料及染料可以相對較大濃度存在外，該等視需要之添加劑典型地將以較小濃度存在於光阻組成物中，例如約 0.1 至 10 重量%(以光阻之乾燥成份之總重量計)。

適合的負向作用光阻典型地含有交聯成份。該交聯成份典型地作為單獨的光阻成份存在。胺系交聯劑典型的為三聚氰胺，如 Cymel 三聚氰胺。適用於本發明之負向作用光阻組成物包括曝露於酸時會固化、交聯或硬化之材料以及本發明之光活化成份之混合物。特別有用的負向作用組成物包括樹脂黏合劑，如酚系樹脂、交聯劑成份及光活化成份。該等組成物及其應用係揭示於歐洲專利案第 EP0164248B1 號及第 EP0232972B1 號及美國專利案第 5,128,232 號。用作為樹脂黏合劑成份之典型的酚系樹脂包括酚醛清漆及聚(乙烯基酚)，例如上述者。典型的交聯劑包括胺系材料(包括三聚氰胺、乙炔脲)、苯胍胺系材料及脲系材料。通常最典型的為三聚氰胺-甲醛樹脂。該等交聯劑可商業上獲得，如 Cytec Industries 販售之商標名為 Cymel 300、301 及 303 之三聚氰胺樹脂；Cytec Industries 販售之商標名為 Cymel 1170、1171、1172 之乙炔脲；Teknor

Apex 公司販售之商標名為 Beetle 60、65 及 80 之脲系樹脂；以及 Cytec Industries 販售之商標名為 Cymel 1123 及 1125 之苯脲胺樹脂。對於在次-200 nm 波長(如 193 nm) 成像而言，典型的負向作用光阻係揭示於國際申請案公開第 WO 03077029 號。

適用於本發明之光阻通常由下列的習知步驟製備。例如，光阻可藉由將該光阻之成份溶於適合的溶劑而製成塗覆組成物，該溶劑之實例為二醇醚，如 2-甲氧基乙基酯(二甘二甲醚)、乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚；丙二醇單甲醚乙酸酯；乳酸酯，如乳酸乙酯或乳酸甲酯；丙酸酯，特別是丙酸甲酯、丙酸乙酯及乙氧基丙酸乙酯；賽路蘇酯，如乙酸甲賽璐蘇；芳香烴，如甲苯或二甲苯；或酮，如甲乙酮、環己酮及 2-庚酮。典型地，該光阻之固體含量於約 2 至 25 重量%(以光阻組成物之總重量計)間變化。該等溶劑之混合物亦為合適者。

本發明之方法可使用多種成像波長之輻射，如具有次-400 nm、次-300 nm 或次-200 nm 之曝光波長，典型的曝光波長為 I-線(365 nm)、248 nm 及 193 nm，以及 EUV 及 157 nm。於例示性態樣，該光阻適合於次-200 nm(如 193 nm) 成像。於該等波長，雖然可使用乾燥處理，但典型使用浸沒式微影。於浸沒式微影中，在曝光過程中將折射率介於約 1 與約 2 之間之流體(即浸沒流體)置於曝光工具與光阻層之間。頂塗層典型地設置於光阻層上，以防止浸沒流體與光阻層直接接觸，從而避免光阻之成份滲進浸沒流體中。

光敏組成物可藉由旋塗、浸塗、輥塗或其他傳統塗覆技術而塗覆至基板。其中典型的為旋塗。對於旋塗而言，可根據所使用之具體塗覆儀器、溶液之黏度、塗覆工具之速度及旋塗所需之時間調節塗覆溶液之固體含量以獲得所欲之膜厚度。光敏層 106 之典型的厚度為約 500 至 1500 埃(Å)。該第一光敏層可繼而經軟烘烤以使於該層之溶劑含量最少化，藉此形成不黏塗層且改進該層對基板之黏合性。軟烘烤可於熱板上或烘箱中進行，典型的為熱板。軟烘烤之溫度及時間視例如光敏層之特定材料及光敏層厚度而定。典型的軟烘烤溫度為約 90 至 150°C，時間為約 30 至 90 秒。

若第一光敏層 106 欲以浸沒式微影工具曝光，如 193 nm 浸沒式掃描器，則可將頂塗層(未標示)設置於光敏層 106 上面。該頂塗層之施用可作為浸沒流體與下方光敏層之間之阻障。這樣，可最小化或避免光敏組成物之成份滲入浸沒流體，而該滲入可能導致污染光學透鏡、以及改變有效的折射率及浸沒流體透光特性。適合的頂塗組成物可商業上獲得，如 OPTICOAT™ 頂塗材料(如 OC™ 2000 (Rohm and Haas Electronic Materials))或為本領域習知，例如揭示於 2008 年 12 月 31 日申請之美國臨時申請案第 61/204,007 號及美國專利申請案公開第 2006/0246373A1 號。該等組成物可藉由任何上述關於光敏組成物之適合方法塗覆至該光敏層上，典型的方法為旋塗法。該頂塗層厚度典型地為 $\lambda/4n$ (或 $\lambda/4n$ 之奇數倍)，其中 λ 為曝光輻

射之波長， n 為頂塗層之折射率。若使用頂塗層，第一光敏層 106 可在塗覆頂塗層組成物之後而非在塗覆頂塗層之前進行軟烘烤。這樣，可於單一的熱處理步驟中去除兩層之溶劑。

之後，第一光敏層 106 通過第一光遮罩 110 曝光於活化輻射 108，以生成曝光區域與未曝光區域之間之溶解性差異。用於第 6A 圖之曝光製程之遮罩 110 包括呈圓形圖案(如圖所示)或交叉線圖案之接觸孔圖案。對於正向作用材料而言，如所示，該光遮罩具有透光及不透光區域，其中透光區域對應於光敏層中在後續顯影步驟中待去除之區域。對於負向作用材料而言，該不透光區域對應於待顯影去除之光阻層部分。視曝光工具及光敏組成物成份之不同，曝光能典型地為約 1 至 100 毫焦耳/平方公分(mJ/cm^2)。本發明所述之將光敏組成物曝光於活化該組成物之輻射係指該輻射能於光敏組成物中形成潛像，諸如藉由引起光活化成份之反應(如藉由自光酸產生劑化合物產生光酸)。該光敏組成物典型地藉由短曝光波長而光活化，特別是次-400 nm、次-300 nm 或次-200 nm 曝光波長，典型的曝光波長為 I-線(365 nm)、248 nm 及 193 nm，以及 EUV 及 157 nm。

曝光第一光敏層 106 之後，該光敏層之曝光後烘烤(PEB)於高於該層之軟化點之溫度下進行。PEB 可於熱板或烘箱進行。PEB 之條件取決於例如光敏層之特定材料及厚度。PEB 典型地於約 80 至 150°C 之溫度下進行，時間為約

30 至 90 秒。

之後，顯影曝光後光敏層 106 以形成第 1B 圖所示之第一光阻圖案 106'。雖然顯影劑材料取決於光敏層 106 之特定的材料，但是適合的顯影劑及顯影技術為本領域所習知。典型的顯影劑包括水性系顯影劑，如四級氫氧化銨溶液，如氫氧化四烷基銨溶液，如 0.26 N 氫氧化四甲基銨。

顯影之後，將第一光阻圖案 106' 於第一硬烘烤製程中熱處理以自該光阻進一步去除溶劑，從而形成第 1C 圖所示之硬化的光阻圖案 106"。該硬烘烤典型地於熱板或烘箱進行，且典型地於約 150°C 或更高溫度，如 170 至 180°C 下進行，時間為約 30 至 120 秒。

參考第 1D 圖，該硬烘烤後之光阻圖案 106" 係使用可有效地使該第一光阻圖案之表面呈鹼性之材料處理。該鹼性表面阻止後續塗覆於該光阻圖案上之光敏層之曝光過程中之反應。例如，於正向作用光敏層之例，阻止緊鄰於該下方經鹼處理之光阻圖案之區域中的酸催化去保護反應。結果，該光敏層的部分在顯影之後將保留在彼等區域中。

雖然不限於此，但是特別適合的材料包括鹼性材料以及與該鹼性材料不同之表面活性劑。確信該表面活性劑促進於該經鹼性材料處理之光阻圖案上之第二光阻之實質上一致的塗覆層之形成。

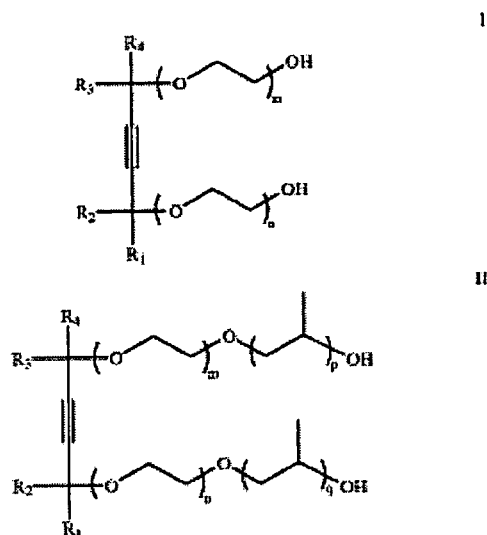
該鹼性材料可呈各式形式，其可藉由將固體化合物溶於適合的溶劑而形成溶液形式。用於處理光阻圖案之適當的鹼性材料包括例如水性系顯影劑，如四級氫氧化銨溶

液，如氫氧化四烷基銨溶液，如 0.26 當量濃度(N) (2.38 重量%)氫氧化四甲基銨(TMAH)。該鹼性材料以及其他組成物成份所用之溶劑材料不應溶解下方光阻或應最小化下方光阻的溶解。於該組成物之鹼性材料(無溶劑，如水、醇等)典型地以約 1 至 10 重量%的量存在(以總組成物計)。

光阻圖案之處理組成物的適合表面活性劑包括具有兩親性之表面活性劑，該兩親性意指可同時具有親水性及疏水性。兩親性表面活性劑具有一個或多個對水有強親和力的；以及親有機性且排斥水之長疏水性尾部。適合的表面活性劑可為離子性(即陰離子性、陽離子性)表面活性劑或非離子性表面活性劑。表面活性劑之進一步實例包括矽酮表面活性劑、聚(伸烷基氧化物)表面活性劑及含氟化合物表面活性劑。用於水溶液之適合的非離子性表面活性劑包括，但不限於辛基及壬基酚乙氧基化物(如 TRITON® X-114、X-100、X-45、X-15)及分支之二級醇乙氧基化物(如 TERGITOL™ TMN-6 陶氏化學公司(The Dow Chemical Company, Midland, Michigan USA))。表面活性劑之再進一步的實例包括醇(一級及二級醇)乙氧基化物、胺乙氧基化物、糖苷、還原葡糖胺、聚乙二醇、聚(乙二醇-共-丙二醇)或揭示於 *McCutcheon's Emulsifiers and Detergents* (2000 年由 Glen Rock, N.J. 之 Manufacturers Confectioners Publishing Co. 出版，North American Edition)之其他表面活性劑。

炔屬二醇(acetylenic diol)衍生物之非離子性表面

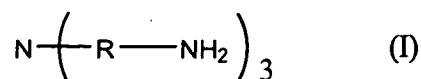
活性劑亦適合，其包括下式之表面活性劑：



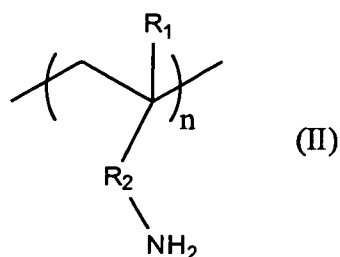
其中， R_1 及 R_4 為具有 3 個至 10 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基鏈； R_2 及 R_3 為 H 或適當地具有 1 個至 5 個碳原子之烷基鏈；以及 m 、 n 、 p 及 q 為 0 至 20 之數字。該等表面活性劑可商業上自 Allentown, Pa. 之 Air Products and Chemicals, Inc.，商標名為 SURFYNOL® 及 DYNOL® 獲得。

其他用於本發明之塗覆組成物之適合的表面活性劑包括其他聚合化合物，如三嵌段 EO-P0-EO 共聚物 PLURONIC® 25R2、L121、L123、L31、L81、L101 及 P123 (BASF, Inc.)。

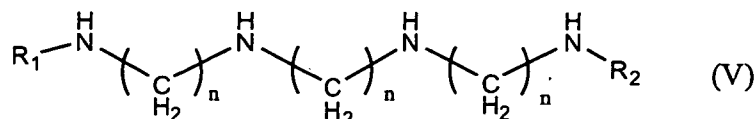
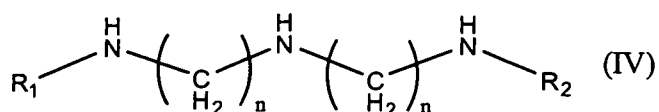
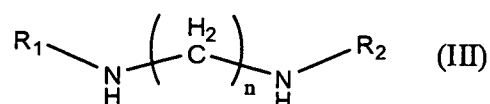
特別適合的表面活性劑包括胺類、典型地為一級及二級胺，即分別包括一個或多個一級胺基及一個或多個二級胺基之胺；以及其混合物。除了一級及/或二級胺基之外還可含有三級胺基。典型地，該胺為多官能度胺。該胺可為聚胺，如二胺、三胺或四胺。適合的一級胺包括具下式(I)之化合物：



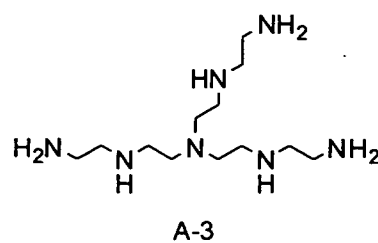
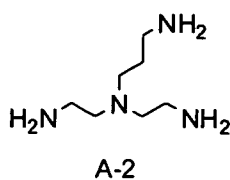
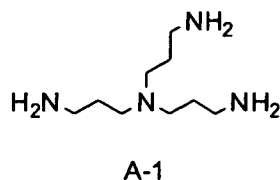
其中，R 係選自視需要經取代之烷基，如視需要經取代之 C1-C6 烷基，如甲基、乙基或丙基，其中典型的為乙基。其他適合的一級胺包括具下式(II)之聚（烯丙基胺）：

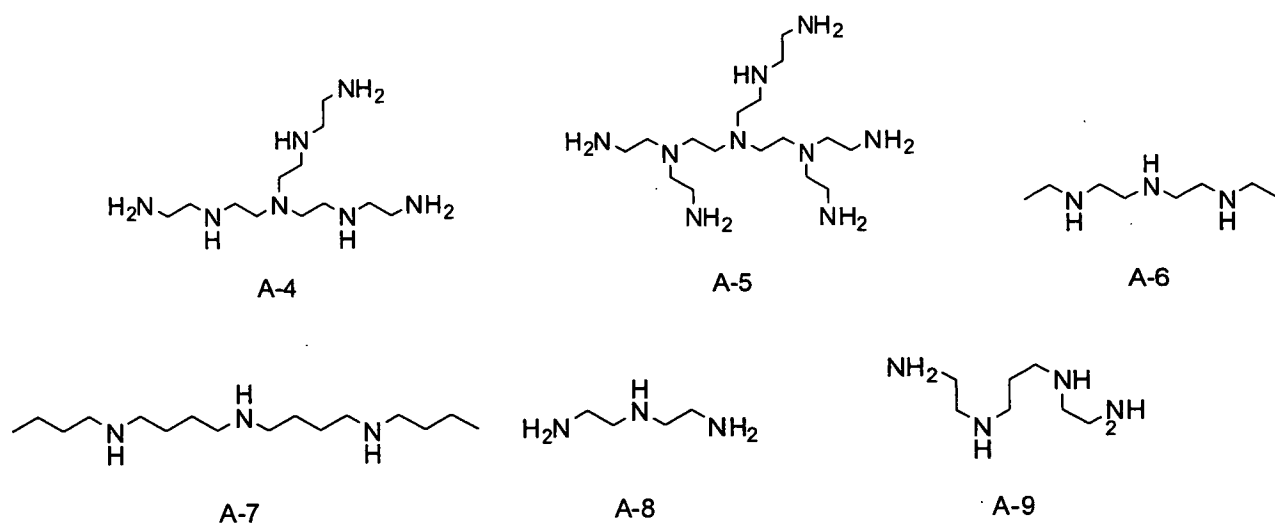


其中，R₁ 係選自氫及視需要經取代之烷基，如 C1-C3 烷基；R₂ 係選自視需要經取代之伸烷基，如 C1-C6 伸烷基，典型地為亞甲基或伸乙基；n 為大於或等於 3 之整數。於式(N-II)所示之一級胺之實例中，R₁ 為氫，R₂ 為亞甲基。其他適合的胺包括下列通式(III)、(IV)及(V)所示之胺：



其中，R₁ 及 R₂ 各獨立為氫原子或具有 1 個至 10 個碳原子之烷基，n 為 1 之 10 之整數。其他適合的胺包括下列：





其中，特別較佳的為參(2-胺基乙基)胺(TAEA)。

表面活性劑典型地以相對較少的量存在於該組成物中，如 0.01 至 5 重量%，如 0.01 至 1 重量%(以組成物之總固體之重量計，其中總固體為除了溶劑載體之外的所有組成物成份)。

光阻圖案之處理組成物除了包括鹼性材料及表面活性劑成份之外，還可包括一種或多種視需要之成份。例如，該組成物除了包括鹼性材料及表面活性劑所使用之溶劑之外，還可包括一種或多種溶劑。如上所述，用於鹼性材料之溶劑材料以及其他用於組成物之溶劑材料不應溶解或應最小化溶出下方光阻。因此，適合的溶劑取決於特定的下方光阻材料且可包括水及醇類(如正丁醇)。該視需要之成份亦可包括一種或多種鹼產生劑化合物，如熱鹼產生劑化合物及/或光鹼產生劑化合物。

光阻圖案之處理組成物可藉由下述製備：以任意順序混合該鹼性材料及表面活性劑成份，以及任何額外成份，例如溶劑及鹼產生劑化合物。一種或多種成份可作為固體

或以適合的溶劑製成之預混合溶液添加。

較佳地，該鹼處理包括以四級氫氧化銨及胺處理。該四級氫氧化銨材料及胺可同時塗覆至基板，如使用兩者之預混合組成物或同時塗覆彼此分開之該兩種材料（此時於原位形成該組成物）。較佳地，該四級氫氧化銨材料及胺依序塗覆。該四級氫氧化銨及胺材料可呈液體、氣體或蒸汽而塗覆，且可藉由例如旋塗、浸塗、蒸汽塗覆、化學氣相沉積(CVD)或其他傳統塗覆技術而塗覆。其中，典型為液體材料之旋塗。典型地，該四級氫氧化銨及胺材料可呈水溶液塗覆。當同時塗覆該四級氫氧化銨及胺時，可使用去諸如離子水等潤洗該經表面處理之基板。當依序塗覆該四級氫氧化銨及胺時，該胺可呈水溶液塗覆，其功能亦作為水潤洗用。該經表面處理之基板可視需要地以例如去離子水潤洗，以去除過量的組成物。

表面處理使得第一光阻圖案 106" 之臨界尺寸(CD)比光阻圖案 106' 之原始 CD 稍微減小。確信該 CD 損失係歸咎於第一光阻圖案在表面處理過程中的進一步顯影。該表面處理形成改性(modified)之第一光阻圖案表面 112，其呈鹼性且其線寬粗糙度比經處理前之表面線寬粗糙度小。

表面處理之後，可視需要地於第二硬烘烤製程中對該基板進行熱處理。由該製程所獲得之第一光阻圖案之尺寸可藉由對該第二硬烘烤之適當條件加以選擇而精確地調節及控制。該熱處理步驟典型地於熱板或烘箱進行，且該熱處理之條件取決於光阻圖案之特定的材料及厚度，以及該

圖案之所欲 CD 變化。視需要之熱處理之典型條件包括約 120 至 200°C 之溫度以及約 60 至 120 秒之時間。

將上述第二光敏組成物塗覆於第一光阻圖案 106" 及 BARC 層 104 上，以形成第 1E 圖所示之光敏層 114。該第二光敏組成物可與該第一光敏組成物相同或不同，且除了另行說明外，第二光敏組成物可使用相同方法(包括上述關於第一光敏層之材料及條件)塗覆及加工。儘管該第一光敏組成物可為正向作用或負向作用材料，該第二光敏組成物的調性為正向作用。該組成物之選擇將取決於所涉及之特定應用及幾何。於此例示方法中，第一及第二光敏組成物皆為正向作用材料。之後，第二光敏層 114 可進行軟烘烤。若使用浸沒式微影工具曝光第二光敏層 114，上述頂塗層(未標示)可設置於第二光敏層 114 上。若使用頂塗層，第二光敏層 114 可在塗覆頂塗層組成物之後而非之前進行軟烘烤。

第二光敏層 114 係以整片曝光步驟而曝光於活化輻射 108。該經曝光之第二光敏層於曝光後烘烤過程中進行熱處理並顯影。該第一光阻圖案 106" 之鹼改性表面區域 112 阻止臨近該表面區域之第二光阻層 114 之光反應。結果，未反應之第二光敏組成物之層 114' 保留於第一光阻圖案 106" 上。所得的顯影後影像具有比第一光阻層顯影之後之光阻圖案改進(即減小)之表面粗糙度。在如第 1F 圖所示之第二光敏層顯影之後，若欲調整圖案寬度，如對應於減小之接觸孔直徑而增加覆蓋於第一光阻圖案 106" 之第二光

敏層 114' 之圖案厚度，則可重複一次或多次自第一次硬烘烤至第二光敏組成物之額外光敏層顯影之一系列製程步驟（如虛線箭頭所示）。

在第二光敏層顯影之後，使用經改性之第一光阻圖案 106" 作為蝕刻遮罩而選擇性蝕刻 BARC 層 104，以曝露出下方硬遮罩層 103。之後，再次使用經改性之光阻圖案 106" 作為蝕刻遮罩而選擇性地蝕刻該硬遮罩層，從而獲得第 1G 圖所示之圖案化 BARC 及硬遮罩層 104'、103'。用於蝕刻 BARC 層及硬遮罩層之適合的蝕刻技術及化學物質為本領域所習知且將取決於例如該等層體之特定材料。典型的為乾法蝕刻製程，如反應性離子蝕刻。之後，使用習知技術（如氧電漿灰化）將經改性之第一光阻圖案 106" 及圖案化 BARC 層 104' 自基板去除。

使用硬遮罩圖案 103' 作為蝕刻遮罩，而選擇性蝕刻一層或多層層體 102。用於蝕刻下方層 102 之適合的蝕刻技術及化學物質為本領域所習知，典型為乾法蝕刻製程，如反應性離子蝕刻。之後可使用傳統技術（如乾法蝕刻製程，如反應性離子蝕刻）將圖案化硬遮罩層 103' 自基板表面去除。所得結構為蝕刻接觸孔特徵圖案 116，如第 1H 圖之橫截面示意圖及頂視圖所示。

於另一個例示方法中，所欲者為直接使用經改性之第一光阻圖案 106" 而未使用硬遮罩層 103 來圖案化層體 102。是否可實施以光阻圖案直接圖案化將取決於諸如下列因素：所涉及之材料、光阻選擇性、光阻圖案厚度及圖案

尺寸。

於另一個例示方法中，非光可成像熱敏組成物於某些情況下可用於取代第二層 114 之光敏組成物。舉例來說，於第二光敏層 114 使用整片曝光之製程中，熱敏材料可取代該光可成像材料。除了改以熱敏成份(如熱酸產生劑 (TAG))取代光活化成份外，熱敏組成物為上述關於第一光敏組成物者。適合的 TAG 為本領域所習知。例如，於基於去保護反應之材料的例子中，適合的 TAG 包括任何加熱時生成可使熱敏層 114 之酸不安定基鍵斷裂之酸(特別是強酸，如磺酸)者。典型地，該熱酸產生劑於高於 90°C，如高於 120°C 或高於 150°C 之溫度下活化。該熱敏層係加熱足夠長的時間以使該熱酸產生劑與該組成物之樹脂成份反應。熱酸產生劑之實例包括硝基苄基甲苯磺酸酯，如 2-硝基苄基甲苯磺酸酯、2,4-二硝基苄基甲苯磺酸酯、2,6-二硝基苄基甲苯磺酸酯、4-硝基苄基甲苯磺酸酯；苯磺酸酯，如 2-三氟甲基-6-硝基苄基 4-氯苯磺酸酯、2-三氟甲基-6-硝基苄基 4-硝基苯磺酸酯；酚系磺酸酯，如苯基, 4-甲氧基苯磺酸酯(phenyl, 4-methoxybenzenesulfonate)；有機酸之烷基銨鹽，如 10-樟腦磺酸之三乙基銨鹽。各式芳香(蒽、萘或苯衍生物)磺酸銨鹽可用作 TAG，包括揭示於美國專利案第 3,474,054 號、第 4,200,729 號、第 4,251,665 號及第 5,187,019 號者。典型地，該 TAG 於 170°C 至 220°C 溫度下具有非常低的揮發度。TAG 之實例包括 King Industries, Norwalk, Connecticut USA 出售之商標名為

NACURE™、CDX™ 及 K-PURE™ 的 TAG，如 NACURE 5225、CDX-2168E、K-PURE™ 2678 及 K-PURE™ 2700。於組成物中熱敏成份之含量典型地以約 1 至 20 重量%(以組成物之總固體計)的量存在。

本發明可用於各式製造電子裝置之情況。例如，本發明於作為收縮製程(如用於形成接觸孔及溝槽之收縮製程)之基礎有其特殊用途，亦可提供改進之光阻圖案線寬粗糙度。

第 2 圖為接觸孔形成之流程圖，其大體上如關於上述第 1 圖說明。第 2A 圖為經圖案化及硬烘烤第一光敏層以及曝光後烘烤以形成具有接觸孔圖案之光阻圖案 106' 之基板之頂視圖。第 2B 圖為經鹼性表面處理以形成鹼性表面 112 之基板。第 2C 圖為形成第二光敏層 114 後之基板。第 2D 圖顯示經第二光敏軟烘烤、整片曝光及顯影後之基板。第 2E 圖為沿著第 2E 圖之虛線 F-F 所獲得之橫截面示意圖。軟烘烤引起鹼性材料之擴散，以形成鹼性區域 112'。由於於區域 112' 之第二光阻層之毒化，接觸孔開口變得比原始接觸圖案小。於該例示製程中，用於形成光阻圖案 106' 之第一光敏組成物具有高於用於第二光敏層 114 之第二光敏組成物之特徵性曝光後烘烤溫度。藉由在整片曝光後使用較低的第二組成物曝光後烘烤溫度，於該接觸孔之被毒化區域 112' 使得接觸孔之臨界尺寸變小。由於光阻圖案 106' 所具有之高於後續第二光敏層之曝光溫度之特徵性曝光後烘烤溫度，因此光阻圖案 106' 不會被去除。

第 3 圖為本發明之接觸孔節距分割(pitch-splitting)製程之流程圖，其中形成間隙(interstitial)接觸孔 117。第 3A 圖至第 3C 圖之製程與上述關於第 2A 圖至第 2C 圖之製程相同，包括第一光敏圖案化、第二光敏層塗覆、整片曝光、曝光後烘烤及顯影。於此例中，在整片曝光之後使用第一光阻圖案之較高的特徵性曝光後烘烤溫度。結果，原始接觸孔 116 收縮，以及形成間隙接觸孔 117(如第 3D 圖至第 3E 圖)。間隙孔典型地形成較高密度之光阻圖案接觸孔圖案，如 76nm 直徑/140nm 節距孔。

第 4 圖為用於形成環形圖案 118 之製程之流程圖。第 4A 圖至第 4C 圖之製程與上述關於第 2A 圖至第 2C 圖之製程相同，包括第一光敏圖案化、第二光敏層塗覆、整片曝光、曝光後烘烤及顯影。於此例中，在整片曝光之後使用之曝光後烘烤溫度係高於該第一光阻圖案之特徵性曝光後烘烤溫度。結果，初始接觸孔 116 收縮，且可去除第一光阻圖案 106' (如第 4D 圖至第 4E 圖)而獲得環形圖案 118。環形圖案典型地形成半密集或隔離之接觸孔，如 88nm 直徑/250nm 節距及 84nm 直徑/700nm 節距之孔。

如第 5 圖所示，本發明之方法亦可用於形成柱形圖案。該製程大體上相同於上述關於第 4 圖之製程者，除了選擇製程條件以使得如第二光敏層 114 完全被鹼性材料毒化。該毒化可藉由例如於鹼性處理製程施加增加量之鹼性材料及/或藉由使用較高的第二光敏層軟烘烤溫度而實現。藉此，第二光敏層在整片曝光及顯影之後不會被去除。

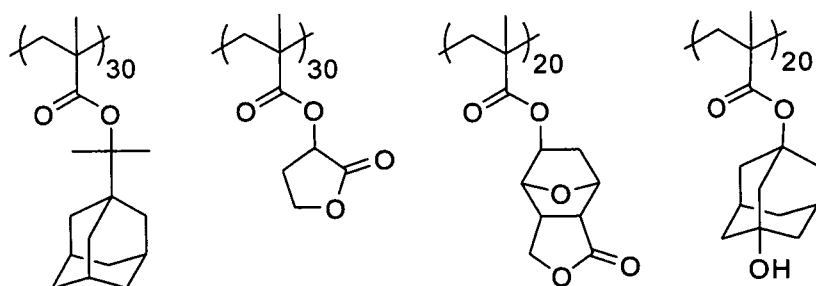
以下非限制性實施例用於說明本發明。

實施例

實施例 1：雙重曝光輔助之接觸收縮製程(SPADE)

L1 光阻聚合物(聚(IAM/ α -GBLMA/ODOTMA/HAMA))之合成

將 10.51 公克(g)的 2-甲基丙烯酸 1-異丙基金剛烷基酯(IAM)、6.82g 的 2-甲基丙烯酸 2-側氧基-四氫呋喃-3-基酯(α -GBLMA)、6.36g 的 2-甲基丙烯酸 3-側氧基-4,10-二氧雜-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基酯(ODOTMA)及 6.31g 的 2-甲基丙烯酸 3-羥基-金剛烷基酯(HAMA)溶於 27g 的四氫呋喃(THF)中。該混合物藉由氮氣鼓泡 20 分鐘而脫氣。將 11g 的 THF 填充入裝配有冷凝器、氮氣入口及機械攪拌器之 500 毫升(ml)燒瓶中，並將該溶液加熱至 67°C。將 5.23g 的 2,2-偶氮二異丁酸二甲酯(佔全部單體之 17 莫耳%)溶於 5g 的 THF 且填充入燒瓶中。將該單體溶液以 16.0 毫升/小時(mL/h)之速度饋送入反應器 3 小時又 30 分鐘。將聚合作用混合物於 67°C 再攪拌 30 分鐘。之後，將 5g 的 THF 添加至該反應器中並將該聚合作用混合物冷卻至室溫。於 1.0 公升(L)的異丙醇中沉澱。過濾之後，乾燥該聚合物並再溶於 50g THF 中，於 1.1 L 的異丙醇中再沉澱、過濾並於 45°C 真空烘箱中乾燥 48 小時，獲得 25.4g 的聚(IAM/ α -GBLMA/ODOTMA/HAMA)聚合物($M_w=7,934$ 及 $M_w/M_n=\sim 1.46$)，如下所示：



L1 光阻製劑

將 3.169g 上述所形成之聚合物溶於 96.38g 的 70 重量%丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)與 30 重量%環己酮之溶劑混合物中。於此混合物中添加 0.405g 的(金剛烷-1 基甲氧基羰基)-二氟-甲烷磺酸三苯基銻鹽、0.041g 的 1-(第三丁氧基羰基)-4-羥基哌啶及 0.005g 的 POLYFOX® PF-656 表面活性劑 (Omnova Solutions Inc.)。將所得混合物於滾筒上滾動 6 小時，再通過具有 0.2 微米孔徑之特氟隆過濾器過濾，以形成正向作用光阻組成物。

表面處理溶液製劑

藉由將 0.01g 的(TAEA) (Sigma-Aldrich) 添加至 99.99g 的表面活性劑溶液(OptiPattern™ Clear-I, Air Products and Chemicals, Inc.)而製備表面處理溶液。所得溶液通過具有 0.1 微米孔徑之尼龍過濾器過濾。

接觸孔之第一微影(L1)圖案化

於 TEL CLEAN TRACK™ LITHIUS™ i+塗覆器/顯影器上將 AR™ 40A 抗反射劑(Rohm and Haas Electronic Materials)旋塗於 300 毫米(mm)矽晶圓上，以形成第一底部抗反射塗層(BARC)。將該晶圓於 215℃ 烘烤 60 秒，獲得 75 奈米(nm)之第一 BARC 膜厚度。之後，使用 AR™ 124 抗

反射劑(Rohm and Haas Electronic Materials)將第二 BARC 層塗覆於第一 BARC 上，於 205°C 烘烤 60 秒生成 23nm 之頂部 BARC 層。

L1 光阻製劑係使用該塗覆器/顯影器而塗覆於雙層 BARC 之頂部上，並於 110°C 軟烘烤 60 秒以獲得 1000Å 之光阻膜厚度。將頂塗層(OC™ 2000 頂塗材料, Rohm and Haas Electronic Materials)塗覆於第一光阻層，使用 ASML TWINSKAN™ XT:1900i 浸沒式掃描器(1.35 數值孔徑，環狀照明(0.8 外部 sigma/0.6 內部 sigma)，XY-極化)通過具有為各式臨界尺寸及節距之接觸孔圖案之二元遮罩板(binary reticle)使用自 12.5 至 87.5mJ/cm² 之各式劑量曝光。再於 100°C 對該晶圓進行曝光後烘烤(PEB)60 秒，並使用 Microposit™ MF CD-26 顯影劑(Rohm and Haas Electronic Materials)顯影 12 秒以提供帶有各式 CD、不同節距之接觸孔(C/H)圖案。(C/H)影像之全焦距曝光矩陣(FEM)係藉由改變沿 X 方向之焦點偏移及沿 Y 方向之曝光劑量而獲得。C/H 直徑以 Hitachi CG 4000 SEM 測量，結果如表 1 所示。

固化及表面處理

於 180°C 硬烘烤該晶圓 60 秒。之後於後續製程中將該晶圓曝露於表面處理化學物質，藉由該表面處理該晶圓首先使用 TEL GP 噴嘴以 2.38 重量% TMAH 之水溶液潤洗 12 秒，再以該表面處理溶液製劑潤洗。

L2 光阻加工

以將於裸矽晶圓上形成 650Å 膜厚度之旋塗速度將 EPIC™ 2098 光阻(Rohm and Haas Electronic Materials)塗覆於含有經表面處理之接觸孔圖案之晶圓上。於該塗覆器/顯影器上於 120°C 軟烘烤該晶圓 60 秒。之後，將 OC™ 2000 頂塗層材料(Rohm and Haas Electronic Materials)塗覆於該晶圓上，並使用與第一微影製程相同之掃描器設備曝光，但使用整片曝光而不使用遮罩於固定焦距以曝光劑量 28.7mJ/cm²、20.5mJ/cm² 及 12.3mJ/cm² 曝光。之後，於 90°C 將該晶圓曝光後烘烤(PEB)60 秒並使用 Microposit™ MF CD-26 顯影劑(Rohm and Haas Electronic Materials)顯影 12 秒。再次測量接觸孔直徑，結果如下列表 1 所示。發現接觸孔圖案具有縮小之 CD(相較於 L1 光阻圖案上產生之 CD 之原始圖案)。另外，隨著第二(L2)光阻曝光劑量之減少可獲得接觸孔之更大收縮。

表 1

L1 曝光劑量 (mJ/cm ²)	L2 曝光劑量 (mJ/cm ²)	遮罩 CD/節距 (nm/nm)	收縮之前的 CD (nm)	收縮之後的 CD (nm)	CD 變化 (nm)
47.5	28.7	70/120	79.3	72.5	-6.8
50.0		76/140	87.6	78.9	-8.7
75.0		80/250	105	93.9	-11.1
60.0		84/250	102.3	90.6	-11.7
62.5		84/700	102.7	94.3	-8.4
52.5		90/700	102.3	96	-6.3
47.5	20.5	70/120	79.3	67.1	-12.2
50.0		76/140	87.6	75.2	-12.4
75.0		80/250	105	87	-18
60.0		84/250	102.3	85.2	-17.1
62.5		84/700	102.7	86.2	-16.5
52.5		90/700	102.3	90.1	-12.2
47.5	12.3	70/120	79.3	59.8	-19.5
50.0		76/140	87.6	64.3	-23.3
75.0		80/250	105	66.9	-38.1
60.0		84/250	102.3	59.2	-43.1
62.5		84/700	102.7	69.2	-33.5
52.5		90/700	102.3	75.8	-26.5

實施例 2：接觸孔節距分割

表面處理溶液製劑

藉由將 2.5 g 的 1 重量% TAEA 之去離子水溶液及 0.5 g 10 重量% Tergitol™ TMN-6 之去離子水溶液添加至 97 g 的去離子水而製備表面處理溶液。所得溶液通過具有 0.1 微米孔徑之尼龍過濾器過濾。

線及空間之第一微影(L1)圖案化

於 TEL CLEAN TRACK™ LITHIUS™ i+旋轉塗覆器/顯影器上將 AR™ 40A 抗反射劑(Rohm and Haas Electronic Materials)旋塗於 300 mm 矽晶圓上，以形成第一底部抗反射塗層(BARC)。將該晶圓於 215°C 烘烤 60 秒，獲得膜厚度

為 75nm 之第一 BARC。之後，使用 AR™ 124 抗反射劑(Rohm and Haas Electronic Materials)將第二 BARC 層塗覆於第一 BARC 上，於 205°C 烘烤 60 秒生成厚度為 23nm 之頂部 BARC 層。

將實施例 1 之 L1 光阻組成物塗覆於雙層 BARC 之頂部上，並於 110°C 軟烘烤 60 秒以獲得膜厚度為 1000 Å 之光阻。將頂塗層(OC™ 2000 頂塗材料, Rohm and Haas Electronic Materials)塗覆於 L1 光阻層，並使用 ASML TWINSKAN™ XT:1900i 浸沒式掃描器(1.35 數值孔徑，環形照明(0.8 外部 sigma/0.6 內部 sigma)，XY-極化)通過具有為各式臨界尺寸之二元遮罩板以自 15 至 75 mJ/cm²之各種劑量曝光。再於 100°C 對該晶圓進行曝光後烘烤(PEB)60 秒，並使用 Microposit™ MF CD-26 顯影劑(Rohm and Haas Electronic Materials)顯影 12 秒以提供第一微影(L1)圖案。以 Hitachi CG 4000 SEM 測量 CD，而用於此測量之遮罩 CD 為 76nm 孔 140nm 節距，以給出於 37 mJ/cm²之 78.8nm 孔 CD。

固化及表面處理

於 180°C 硬烘烤該晶圓 60 秒。之後於後續製程中將該晶圓曝露於表面處理化學物質，藉由該表面處理該晶圓首先使用 TEL GP 噴嘴以 2.38 重量% TMAH 之水溶液潤洗 12 秒，再以上述表面處理溶液製劑潤洗。

第二微影(L2)

使用該塗覆器/顯影器，以可於裸矽晶圓上形成 650Å

膜厚度之旋塗速度將 EPIC™ 2098 正光阻(Rohm and Haas Electronic Materials)塗覆於經表面處理之 L1 圖案上。於 120°C 軟烘烤該晶圓 60 秒，再於該晶圓上塗覆 OC™ 2000 頂塗層材料(Rohm and Haas Electronic Materials)。使用與第一微影製程相同之掃描器設備進行第二微影(L2)但使用 21 mJ/cm² 整片曝光而不使用遮罩。之後，該晶圓於三種溫度(90°C、100°C 及 110°C)下曝光後烘烤 60 秒並使用 Microposit™ MF CD-26 顯影劑(Rohm and Haas Electronic Materials)顯影 12 秒。以 Hitachi CG 4000 SEM 測量原始接觸孔 CD(90nm)之變化。發現當將較高的 PEB 溫度(110°C)用於 L2 製程時，於原始 L1 接觸孔之間形成間隙孔(如第 3 圖所示)。當使用較低 L2 PEB 溫度(90°C 及 100°C)時，原始接觸孔亦收縮。

【圖式簡單說明】

將參考下述附圖說明本發明，圖中相似的參考數字表示相似的特徵，其中：

第 1A 圖至第 1H 圖係本發明之接觸孔收縮製程之流程圖；

第 2A 圖至第 2E 圖係本發明之接觸孔形成製程之流程圖；

第 3A 圖至第 3E 圖係本發明之又一接觸孔形成製程之流程圖；

第 4A 圖至第 4E 圖係本發明之形成環形(donut-shaped)圖案之流程圖；以及

第 5A 圖至第 5E 圖係本發明之形成柱形圖案之流程圖。

【主要元件符號說明】

100	基板		
102	待蝕刻之一層或多層層體/下方層		
103	硬遮罩層	103'	圖案化硬遮罩層
104	底部抗反射塗層/抗反射層		
104'	圖案化 BARC	106	第一光敏層
106'	第一光阻圖案		
106"	硬化的光阻圖案/硬烘烤後之光阻圖案		
108	活化輻射	110	遮罩
112	改性之第一光阻圖案表面/鹼改性表面區域/鹼性表面		
112'	鹼性區域	114	第二光敏層/熱敏層
114'	未反應之第二光敏組成物之層/覆蓋於第一光阻圖案之第二光敏層		
116	蝕刻接觸孔特徵圖案/原始接觸孔		
117	間隙接觸孔	118	環形圖案

七、申請專利範圍：

1. 一種形成電子裝置之方法，依序包括：

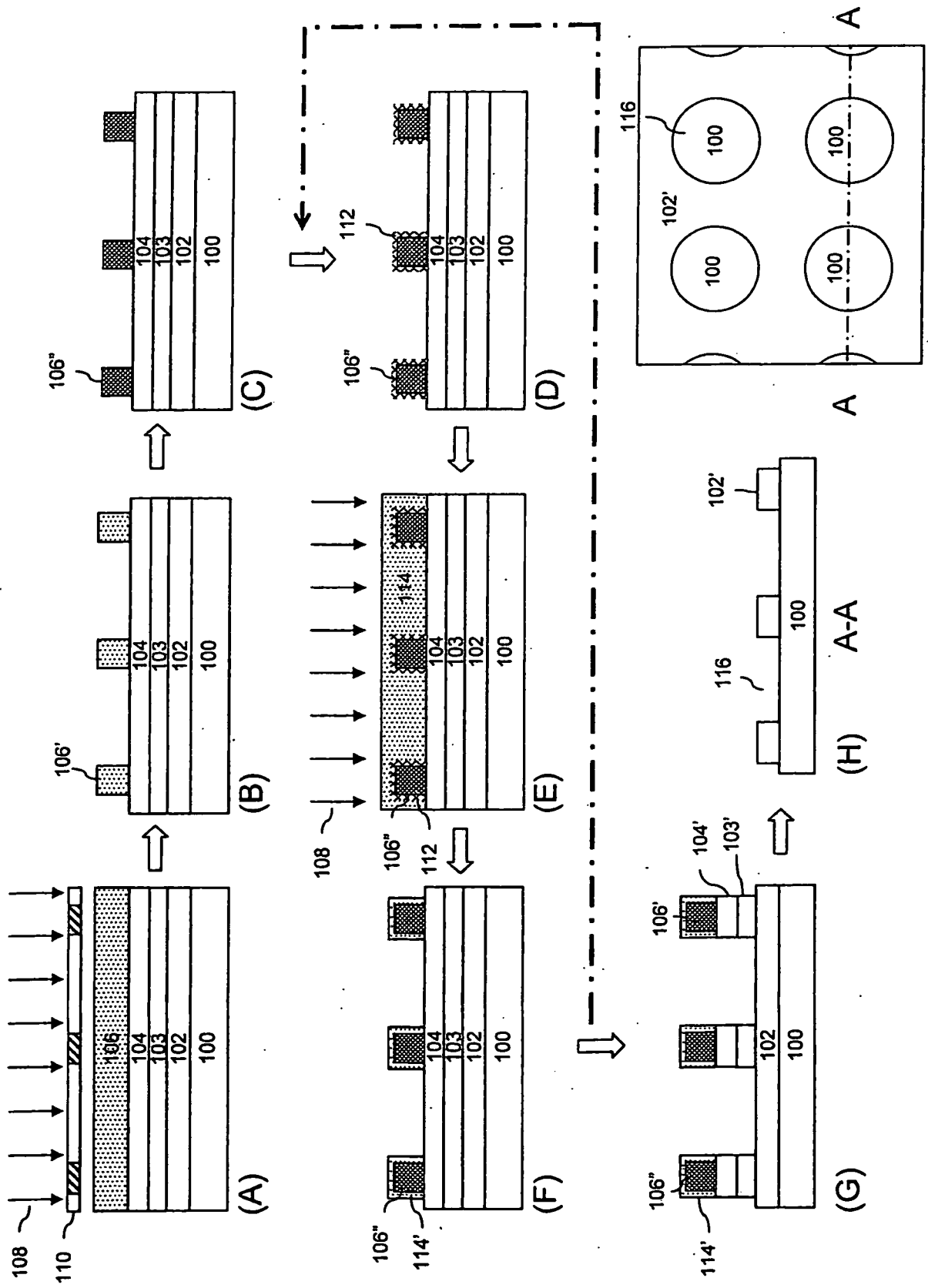
- (a) 提供包括待圖案化之一層或多層層體之半導體基板；
- (b) 於該一層或多層層體上形成光阻圖案，其中該光阻圖案包括第一複數個開口；
- (c) 於硬烘烤製程中熱處理該光阻圖案以形成硬化的光阻圖案；
- (d) 使用有效地使該光阻圖案之表面呈鹼性之材料處理該硬化的光阻圖案；
- (e) 塗覆正向作用組成物層於該光阻圖案之第一複數個開口中，該組成物包括樹脂成份及酸產生劑；
- (f) 將該正向作用組成物層整片曝光於使該酸產生劑生成酸之條件，其中，於整片曝光期間，於接觸該下方經鹼處理之光阻圖案之該正向作用組成物層之區域中的酸催化去保護反應係被阻止；以及
- (g) 使顯影劑溶液接觸該光阻圖案及該正向作用組成物層。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該正向作用組成物層為光敏層，該酸產生劑為光酸產生劑，以及該使酸產生劑生成酸之條件包括將該正向作用組成物層曝光至活化輻射。

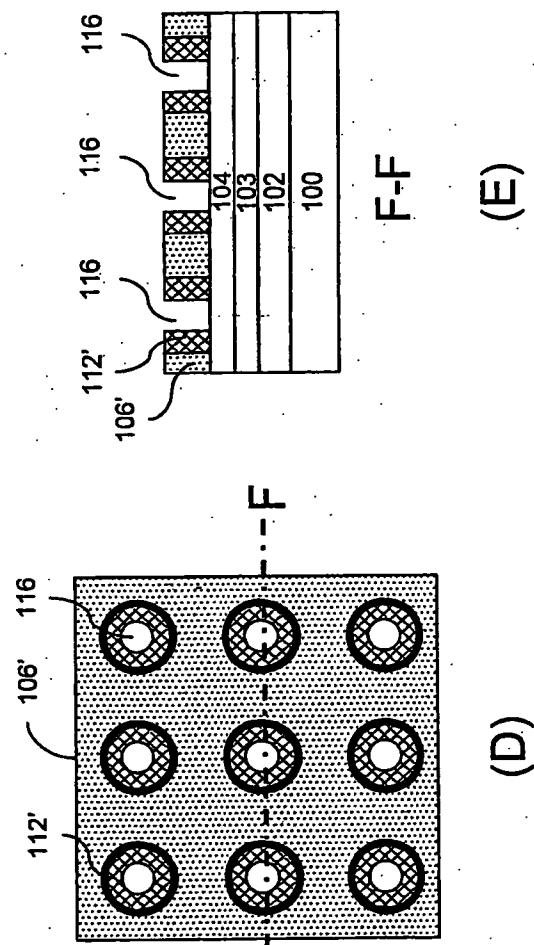
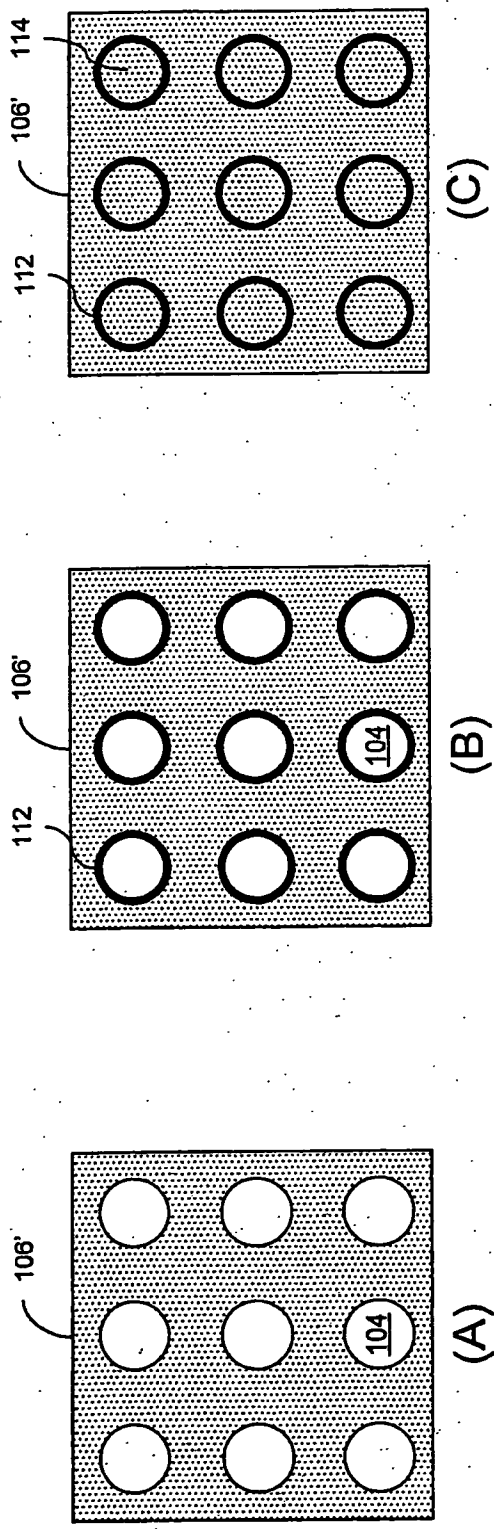
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中，該使顯影劑溶液接觸該光阻圖案及該正向作用組成物層之步驟係

- 形成第二複數個開口，其中，該第二複數個開口係設置於該正向作用組成物層中之由該第一複數個開口所定義之體積中，且其具有小於該第一複數個開口之直徑。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中，該使顯影劑溶液接觸該光阻圖案及該正向作用組成物層之步驟係去除該光阻圖案並形成複數個來自該正向作用組成物層之環形圖案。
 5. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中，該使顯影劑溶液接觸該光阻圖案及該正向作用組成物層之步驟係於該光阻圖案中形成第二複數個開口，其中，該第二複數個開口相對於該第一複數個開口係間隙式設置。
 6. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中，該使顯影劑溶液接觸該光阻圖案及該層之步驟係去除該光阻圖案並形成複數個來自該正向作用組成物層之柱形圖案。
 7. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其進一步包括在該使用有效地使呈鹼性之材料處理之步驟之後且在該塗覆正向作用組成物層之步驟之前熱處理該經硬烘烤光阻圖案。
 8. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該有效地使該光阻圖案之表面呈鹼性之材料包括一級胺或二級胺。

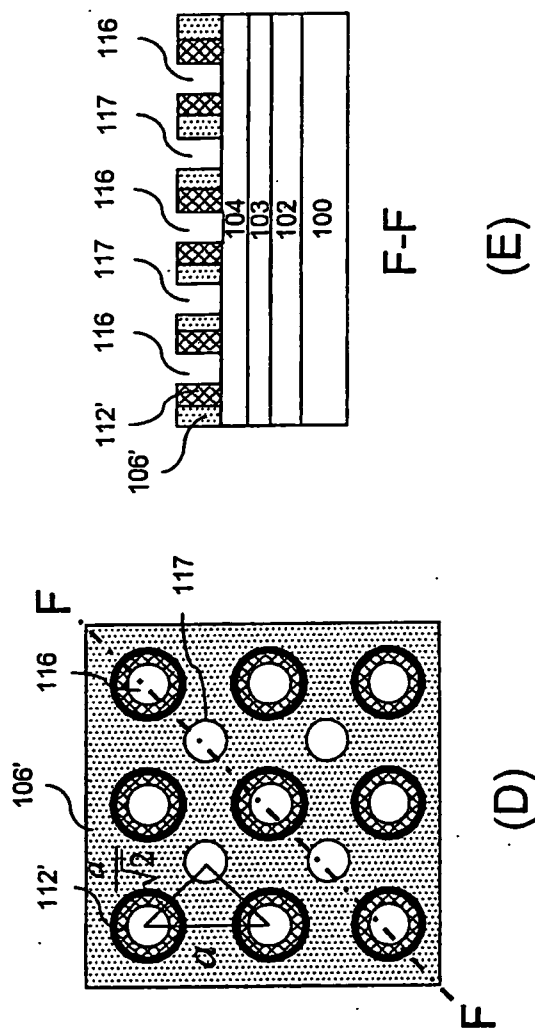
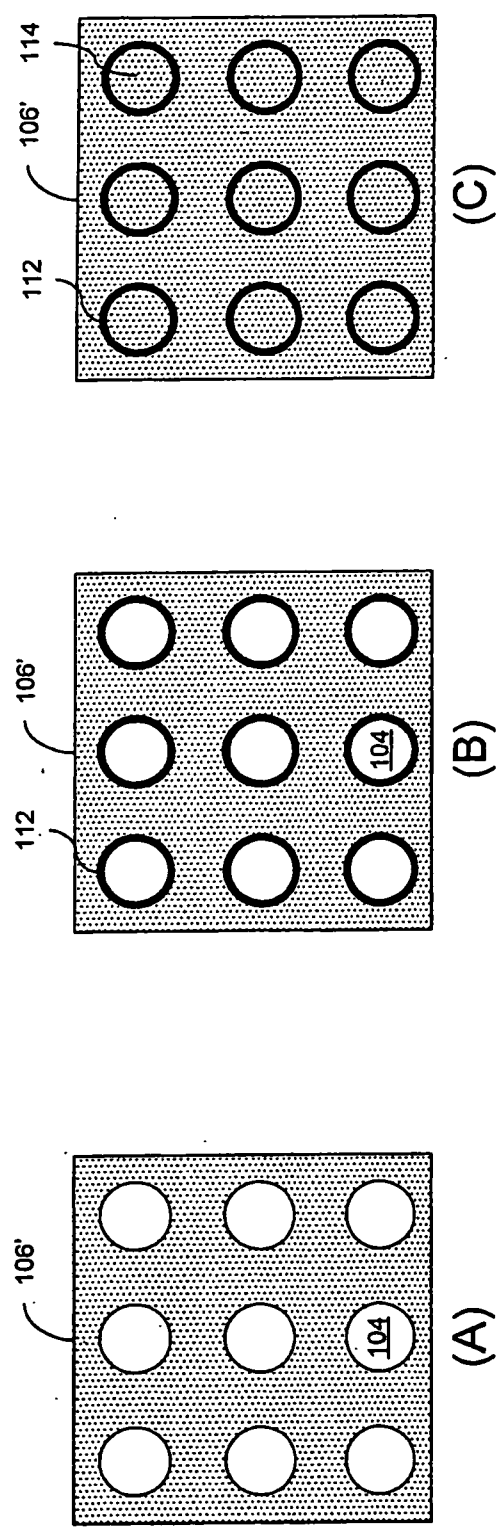
八、圖式：



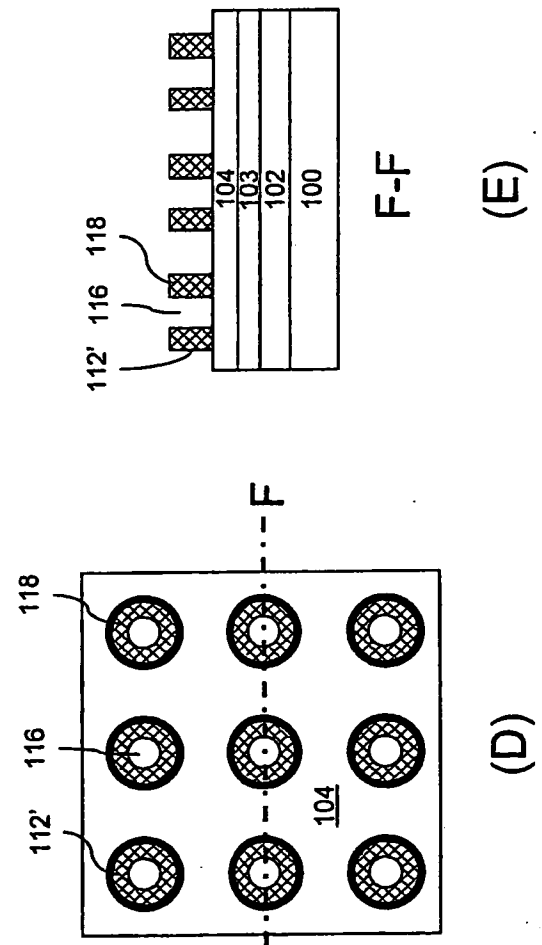
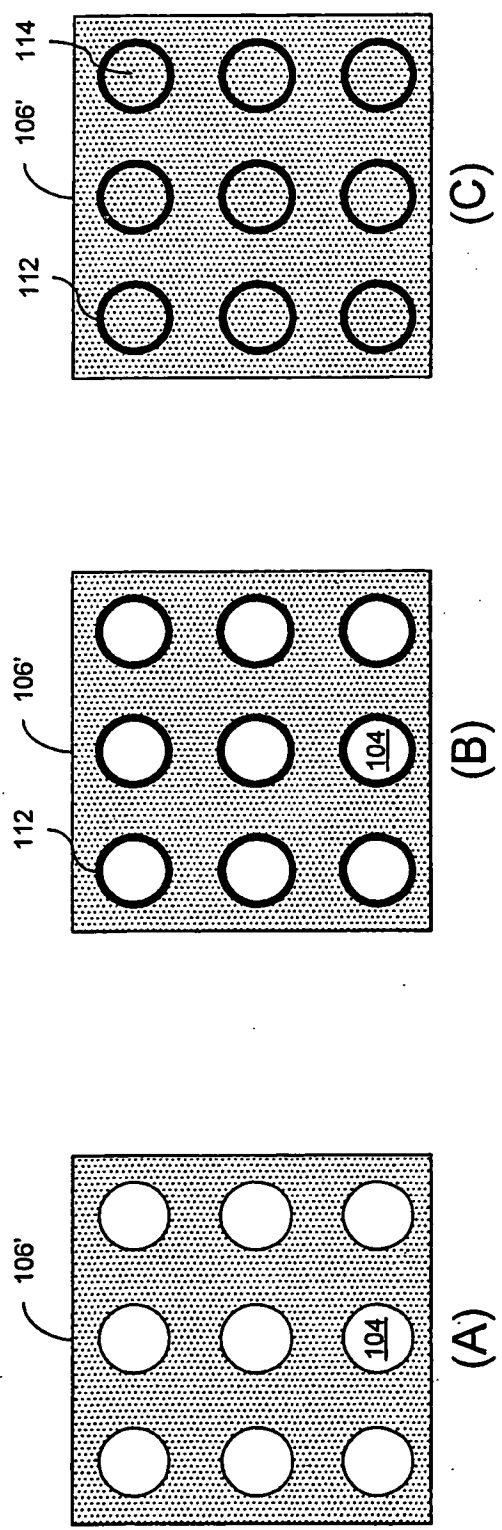
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

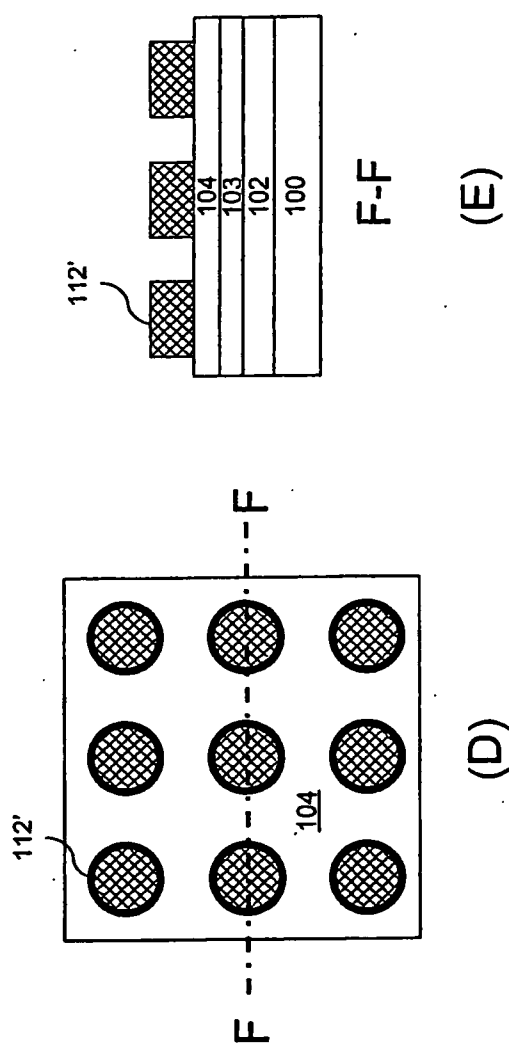
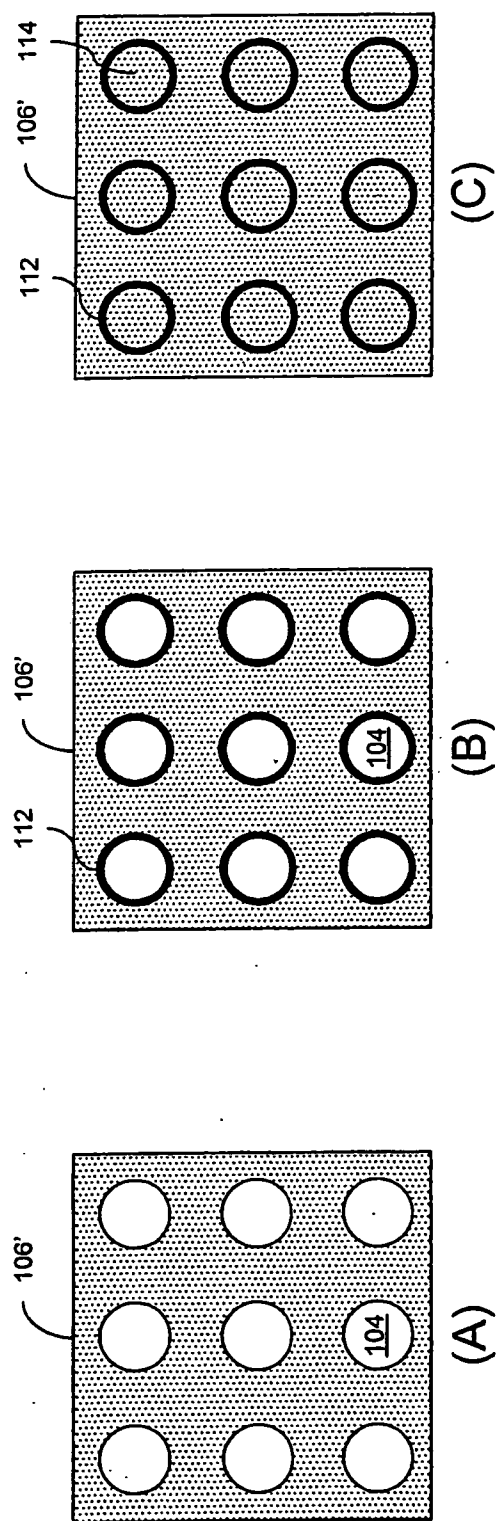


圖 5 集