201716524

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201716524 A

(43)公開日： 中華民國 106 (2017) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：105133101 (22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 10 月 13 日

(51)Int. Cl.： *C09D153/00 (2006.01)* *G03F7/038 (2006.01)*
G03F7/40 (2006.01) *H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2015/10/31 美國 62/249,263

(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
陶氏全球科技責任有限公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國

(72)發明人：周華興 ZHOU, HUAXING (CN)；珍恩 維保 JAIN, VIPUL (US)；成 鎮旭 SUNG, JIN WUK (US)；特萊弗納斯 彼得ＩＩＩ TREFONAS, PETER III (US)；胡斯塔德 飛利浦Ｄ HUSTAD, PHILLIP D. (US)；李 明琦 LI, MINGQI (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：3 共 43 頁

(54)名稱

嵌段共聚物及圖案處理組合物以及方法

BLOCK COPOLYMERS AND PATTERN TREATMENT COMPOSITIONS AND METHODS

(57)摘要

嵌段共聚物包括有包括交替共聚物之第一嵌段，及包括有包括氫受體之單元之第二嵌段。嵌段共聚物在圖案收縮組合物及半導體裝置製造方法中具有特定用途，用於提供高解析度圖案。

Block copolymers comprise a first block comprising an alternating copolymer, and a second block comprising a unit comprising a hydrogen acceptor. The block copolymers find particular use in pattern shrink compositions and methods in semiconductor device manufacture for the provision of high resolution patterns.

指定代表圖：

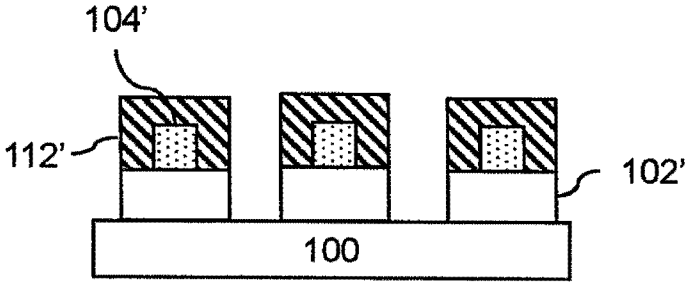


圖2E

符號簡單說明：

100・・・基板

102'・・・圖案

104'・・・抗蝕劑圖案

112'・・・嵌段共聚物

201716524

發明摘要

※ 申請案號：105133101

※ 申請日： 105/10/13

※IPC 分類： C09D 153/00 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/40 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

嵌段共聚物及圖案處理組合物以及方法

BLOCK COPOLYMERS AND PATTERN TREATMENTCOMPOSITIONS AND METHODS

【中文】

嵌段共聚物包括有包括交替共聚物之第一嵌段，及包括有包括氫受體之單元之第二嵌段。嵌段共聚物在圖案收縮組合物及半導體裝置製造方法中具有特定用途，用於提供高解析度圖案。

【英文】

Block copolymers comprise a first block comprising an alternating copolymer, and a second block comprising a unit comprising a hydrogen acceptor. The block copolymers find particular use in pattern shrink compositions and methods in semiconductor device manufacture for the provision of high resolution patterns.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（2E）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100：基板

102'：圖案

104'：抗蝕劑圖案

112'：嵌段共聚物

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

嵌段共聚物及圖案處理組合物以及方法

BLOCK COPOLYMERS AND PATTERN TREATMENTCOMPOSITIONS AND METHODS

【技術領域】

【0001】 本發明大體上係關於電子裝置之製造。更特定言之，本發明係關於嵌段共聚物、含有嵌段共聚物之圖案處理組合物以及使用所述圖案處理組合物之圖案處理方法。本發明在用於形成精細圖案之收縮過程中之半導體裝置製造中具有特定用途。

【先前技術】

【0002】 在半導體製造工業中，為了擴展解析能力超越用標準抗蝕劑圖案化技術獲得之解析度，已提出多種圖案收縮方法。此等方法係關於增加抗蝕圖案側壁之有效厚度以減小（亦即「收縮」）例如相鄰刻線之間或溝槽或穿孔圖案內之間距。以此方式，可使得例如由圖案形成之溝槽及接觸孔之特徵較小。已知收縮技術包含例如化學氣相沈積（CVD）輔助、酸擴散抗蝕劑生長、熱流動及聚合物摻合物自組裝。

【0003】 CVD 輔助收縮方法（參見 K. Oyama 等人，「朝向 22 nm 節點之強化光致抗蝕劑收縮方法技術（The enhanced photoresist shrink process technique toward 22nm node）」《國際光學工程學會會刊（Proc. SPIE）》7972, 抗蝕材料及處理技術之進步（Advances in Resist Materials and Processing

Technology）XXVIII, 79722Q (2011)）使用在包含例如接觸孔、管線/空間或溝槽圖案之光致抗蝕劑圖案上方形成之 CVD 沈積層。CVD 材料經回蝕（etch back），留下抗蝕圖案之側壁上之材料。此增加抗蝕圖案之有效橫向尺寸，從而減少曝光待蝕刻之底層之開放區。CVD 輔助收縮技術需要使用成本高之 CVD 及蝕刻工具，增加方法之複雜度且就方法通量而言不利。

【0004】 在酸擴散抗蝕生長方法（亦稱為 RELACS 方法）（參見 L. Peters,「抗蝕劑加入次 λ 革命(Resists Join the Sub-λ Revolution)」,《半導體國際(Semiconductor International)》, 1999. 9）中，在抗蝕圖案化表面上塗佈酸催化可交聯材料。材料之交聯藉由在烘烤步驟期間擴散至可交聯材料中之存在於抗蝕圖案中之酸組分催化。交聯在酸擴散區中之抗蝕圖案附近之材料中進行以在圖案側壁上形成塗層，從而減小圖案之開放區之橫向尺寸。此方法通常遭受疏密線寬偏差（iso-dense bias；IDB），其中取決於密度（其間之間距）鄰近抗蝕圖案，抗蝕圖案上之交聯層生長跨越晶粒表面不均勻地出現。因此，基於圖案密度，晶粒上相同特徵之「收縮」程度可能變化。此可能對於意欲成為相同裝置之裝置導致跨越晶粒之圖案化缺陷及電特徵變化。

【0005】 聚合物摻合物自組裝（參見 Y. Namie 等人,「用於定向自組裝之聚合物摻合物（Polymer blends for directed self-assembly)」,《國際光學工程學會會刊》8680, 替代光微影技術（Alternative Lithographic Technologies）V, 86801M (2013)）係關於在光致抗蝕劑圖案上方含有親水性及疏水性聚

合物之不可混溶摻合物之塗料組合物。組合物隨後經退火，使得聚合物相分離，其中親水性聚合物優先分離至抗蝕圖案側壁且疏水性聚合物填充抗蝕圖案側壁之間之體積之其餘部分。疏水性聚合物隨後藉由溶劑顯影去除，留下抗蝕圖案側壁上之親水性聚合物。已發現聚合物摻合物自組裝遭受鄰近及尺寸作用。由於收縮比係藉由兩種聚合物之體積比測定，因此所有特徵藉由相同相對百分比而非藉由相同絕對量收縮。此可能導致與關於酸擴散抗蝕生長技術描述之相同問題。

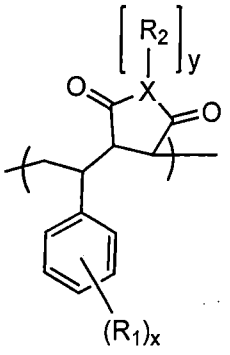
【0006】 亦提出聚合物接枝收縮技術(參見例如美國專利申請揭示案第 2015/0086929A1 號)。如圖 1A 及 1B 中所示，在此方法中，光致抗蝕劑圖案 1 及基板 2 外塗有收縮組合物 3，其含有具有結合至抗蝕劑圖案表面之基團之聚合物。在用溶劑沖洗殘餘未結合聚合物之後，來自收縮組合物之經結合聚合物之層 3 留存在光致抗蝕劑圖案上。本發明人發現連接聚合物與抗蝕劑圖案可引起形成於基板表面上之浮渣（或基腳層）3'。咸信浮渣之發生可由聚合物結合至基板表面及結合至基板之聚合物上結合至抗蝕劑側壁之聚合物之濕潤引起。發生浮渣為不合需要的，因為其可引起圖案化缺陷，例如橋聯缺陷或遺失接觸孔，其可不利地影響裝置良率。

【0007】 在此項技術中持續需要解決與目前先進技術相關之一或多個問題且允許在電子裝置製造中形成精細圖案之改良之圖案處理方法。

【發明內容】

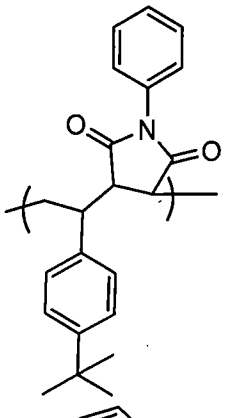
【0008】 根據本發明之第一態樣，提供嵌段共聚物。嵌段共聚物包括有包括交替共聚物之第一嵌段，及包括有包括氫

受體之單元之第二嵌段。根據本發明之較佳態樣，氫受體為選自胺、亞胺、二嗪、二唑、視情況經取代之吡啶及其組合之基團。交替共聚物較佳包括具有以下通式(I)之重複單元：

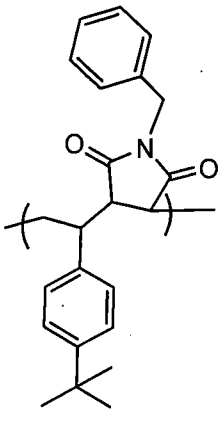


(I)

其中：R_1 獨立地選自鹵素、羥基、視情況經取代之 C1-10 烷基、C1-10 烷氧基、C1-10 羧基、視情況經取代之 C6-14 芳基及視情況經取代之 C6-14 芳氧基；R_2 選自氫、視情況經取代之 C1-10 烷基及視情況經取代之 C6-14 芳基；X 為氧或氮原子；x 為 0 至 5 之整數；且 y 為 0 或 1，限制條件為當 X 為氧原子時，y 為 0，且當 X 為氮原子時，y 為 1。交替共聚物更佳包括具有以下通式（I-1）或（I-2）之重複單元：



(I-1)



(I-2)

。

【0009】 根據本發明之另一態樣，提供圖案處理組合物。圖案處理組合物包括如本文中所描述之嵌段共聚物及溶劑。

【0010】 根據本發明之另一態樣，提供圖案處理方法。所述方法包括：(a)提供基板，其在其表面上包括圖案化特徵；(b)向圖案化特徵施用如本文中所描述之圖案處理組合物；以及(c)自基板沖洗殘餘圖案處理組合物，留下結合至圖案化特徵之嵌段共聚物部分。圖案化特徵較佳為光致抗蝕劑圖案，且較佳為由負色調顯影過程形成之光致抗蝕劑圖案。

【0011】 本文中所使用之術語僅出於描述特定實施例之目的且並非意欲限制本發明。除非上下文以其他方式指示，否則單數形式「一」及「所述」意圖包含單數及複數形式。

【0012】 多種「視情況經取代之」材料及基團可在一或多個可用位置適合地經取代。除非另有說明，否則「經取代」應理解為意指包含至少一個取代基，如鹵素(亦即 F、Cl、Br、I)、羥基、胺基、硫醇、羧基、羧酸酯基、酯、醚、醯胺、腈、硫基、二硫基、硝基、C_{1-18}烷基、C_{1-18}烯基(包含降冰片烯基)、C_{1-18}烷氧基、C_{2-18}烯氧基(包含乙烯醚)、C_{4-18}芳基、C_{6-18}芳氧基、C_{7-18}烷基芳基或C_{7-18}烷基芳氧基，視情況包含一或多個雜原子。如本文中所使用，術語「烷基」包含直鏈烷基、分支鏈烷基、環狀(單環或多環)烷基，以及合併有直鏈、分支鏈及環狀基團之雙向及三向組合之烷基。

【圖式簡單說明】

【0013】 將參考以下圖式描述本發明，其中相同元件符號表示相同特徵，且其中：

圖 1A-B 展示在圖案形成之各個階段，相關技術之基板之

橫截面；

圖 2A-F 為根據本發明之圖案處理方法之工藝流程；

圖 3 為在用本發明之圖案處理組合物進行圖案處理之前及之後，CD 與用量之關係曲線。

【實施方式】

嵌段共聚物

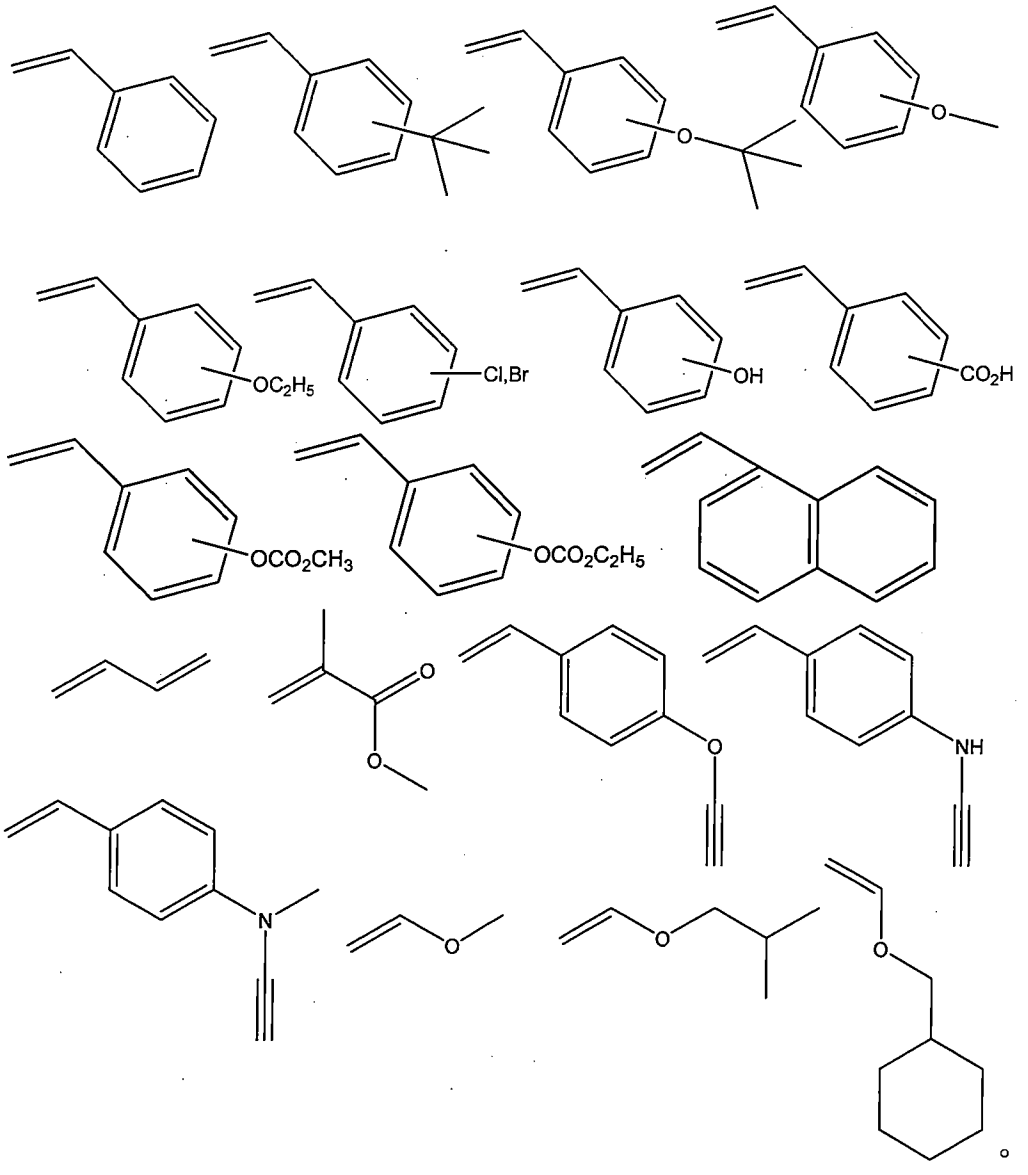
【0014】 本發明之嵌段共聚物包含有包含交替共聚物之第一嵌段，及包含含有氫受體之單元之第二嵌段。嵌段共聚物在可在收縮過程中使用之用於處理光致抗蝕劑圖案之組合物中具有特定用途。

【0015】 嵌段共聚物典型地包含兩個嵌段，但可包含更多嵌段，例如三嵌段、四嵌段或更多嵌段。一或多個阻斷可包含無規共聚物。嵌段可為直鏈共聚物、其中分支接枝至主鏈上之分支鏈共聚物（此等共聚物有時亦稱為「梳狀共聚物」）、星形共聚物等之一部分。

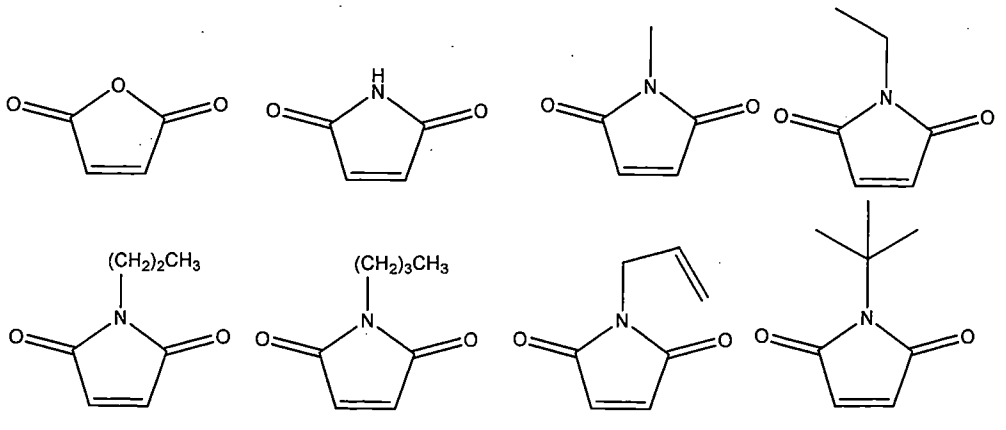
【0016】 交替共聚物通常屬於其中兩個單體共同反應以沿鏈產生交替共聚物之共聚物類型。如本文中所使用，交替共聚物意指聚合物在兩個不同單體單元 A 及 B 之情況下提供 ABABAB……形式之有序聚合物。此類聚合較佳關於電子受體單體與電子供體單體之反應。咸信此聚合為藉由兩個單體之間之鏈轉移複合物發生（參見例如 Bamford, C. H.; Malley,P. J.《聚合物科學聚合物通訊（J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.）》, 1981, 19, 239-247）。

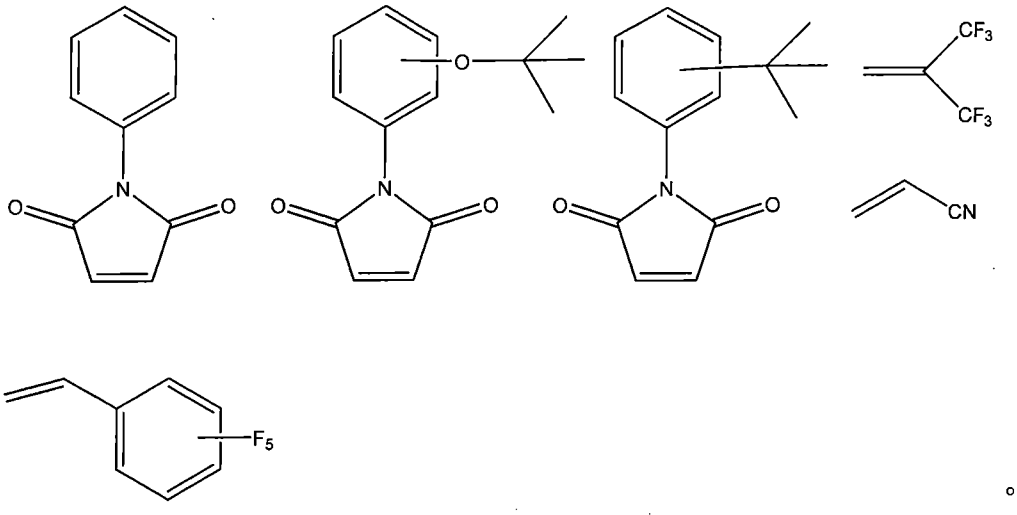
【0017】 第一嵌段之交替共聚物包括多個不同單元，其中通常為兩個不同單元。交替共聚物通常包含有包括電子供應

基團之第一單元及包括電子接收基團之第二單元。包括電子供應基團之適合的單元包含例如以下各者：

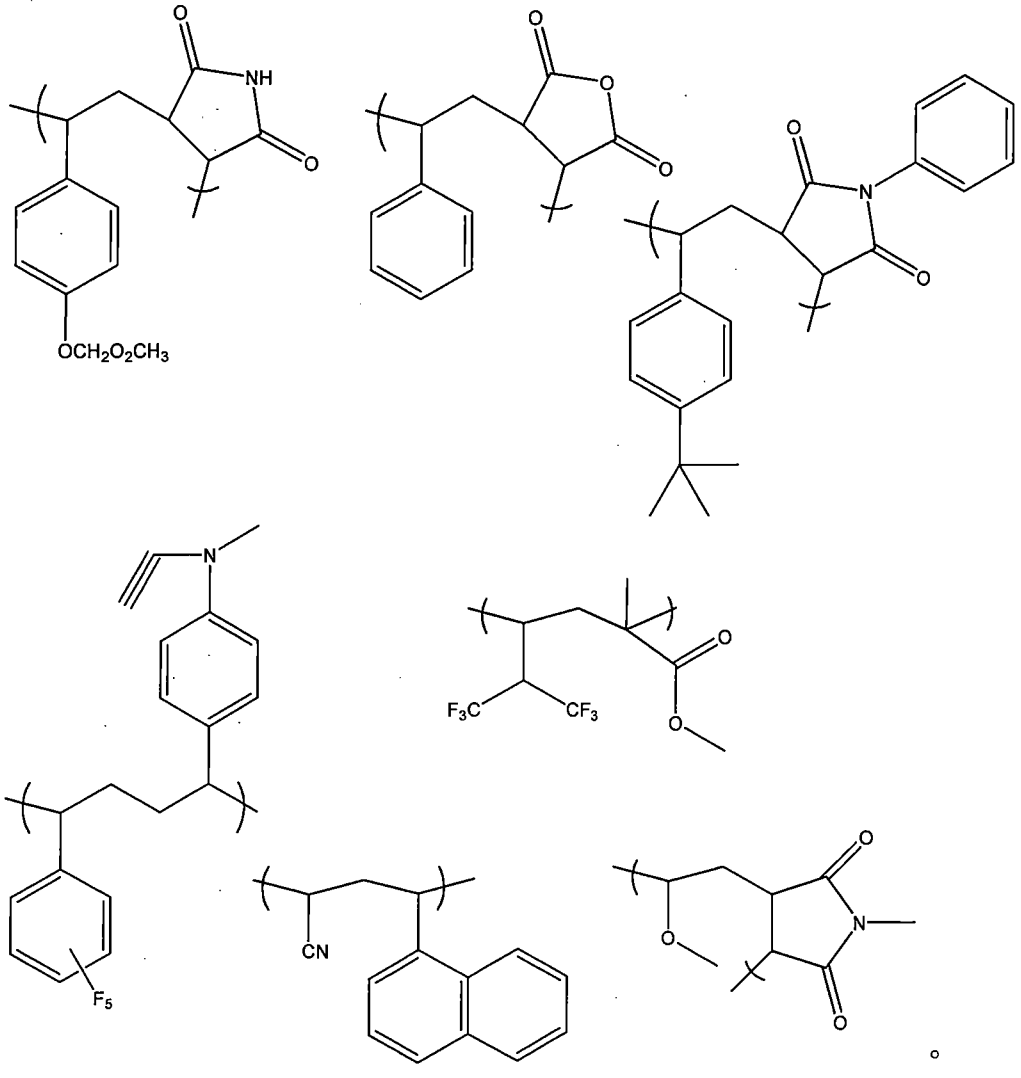


【0018】 包括電子接收基團之適合的單元包含例如以下各者：



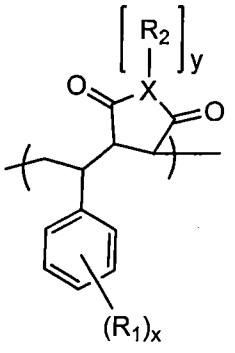


【0019】 應瞭解，作為第一嵌段之適合的交替共聚物包含例如如上文所描述之電子供應基團與電子接收基團之任何組合。例示性適合的交替共聚物包含以下各者：



【0020】 尤其較佳作為第一嵌段之交替共聚物包含具有

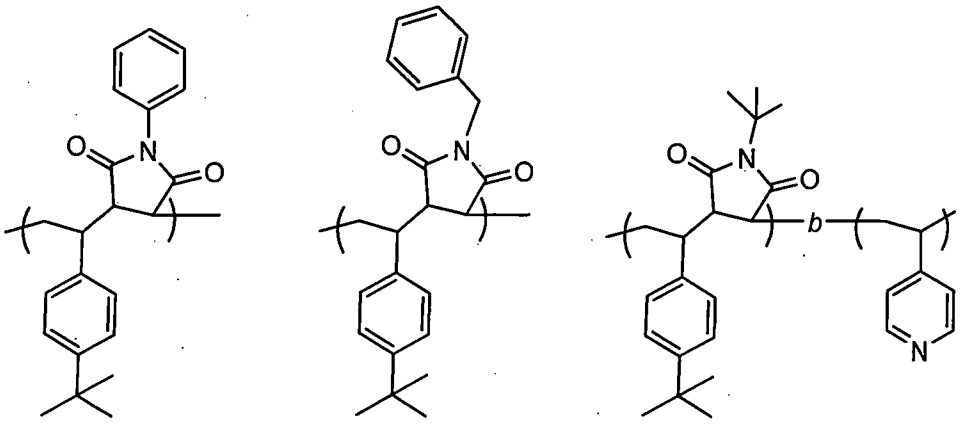
以下通式（I）之重複單元：



(I)

其中：R_1 獨立地選自鹵素、羥基、視情況經取代之 C1-10 烷基、C1-10 烷氧基、C1-10 羧基、視情況經取代之 C6-14 芳基及視情況經取代之 C6-14 芳氧基；R_2 選自氫、視情況經取代之 C1-10 烷基及視情況經取代之 C6-14 芳基；X 為氧或氮原子，通常為氮原子；x 為 0 至 5 之整數；且 y 為 0 或 1，限制條件為當 X 為氧原子時，y 為 0，且當 X 為氮原子時，y 為 1。

【0021】 較佳具有通式（I）之交替共聚物包含以下各者：



。

【0022】 嵌段共聚物聚合物之第二嵌段包含有包括氫受體之單元，所述氫受體發揮表面連接基團之功能以用於與圖案化光致抗蝕劑特徵之表面形成鍵，例如氫鍵或離子鍵。氫受體可例如作為端基或作為側接至聚合物主鏈之基團存在，如在第二嵌段之一或多個重複單元中。與氫受體形成鍵之圖案化特徵表面上之特定位點通常為抗蝕劑圖案表面上之羧酸及/或醇基團，此等基團可作為抗蝕劑圖案化過程期間去保護

反應之結果而存在。在此情況下，氫受體通常形成離子鍵或氫鍵，其中去保護酸基團及/或醇基團位於抗蝕劑圖案之曝光表面。嵌段共聚物可變得藉由氫受體基團結合（亦即接枝）至圖案化特徵之表面，以在圖案化抗蝕劑特徵上形成層。

【0023】 較佳氫受體基團包含例如一或多個選自以下各者之基團：胺，例如一級胺、二級胺及三級胺；亞胺，例如第一及第二醛亞胺及酮亞胺；二嗪，例如視情況經取代之吡嗪、哌嗪、吩嗪；二唑，例如視情況經取代之吡唑、噻二唑及咪唑；視情況經取代之吡啶，例如吡啶、2-乙烯基吡啶及4-乙烯基吡啶；以及其組合。氫受體基團較佳呈側接倒聚合物主鏈之環形式，例如視情況經取代之吡啶。

【0024】 適合的含有表面連接基團之單體單元包含例如甲基丙烯酸 2-(N,N-二甲基胺基)乙酯、丙烯酸 2-(N,N-二甲基胺基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(N,N-二乙基胺基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(第三丁基胺基)乙酯、丙烯酸 2-N-嗎啉基乙酯、甲基丙烯酸 2-N-嗎啉基乙酯、丙烯酸 3-二甲基胺基新戊酯、N-(t-BOC-胺基丙基)甲基丙烯醯胺、N-[2-(N,N-二甲基胺基)乙基]甲基丙烯醯胺、N-[3-(N,N-二甲基胺基)丙基]丙烯醯胺、N-[3-(N,N-二甲基胺基)丙基]甲基丙烯醯胺、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、N-(3-胺基丙基)甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸 2-胺基乙酯、4-N-第三丁氧基羰基哌啶-1-甲基丙烯酸酯、2-(二甲基胺基)苯乙烯、4-(二甲基胺基)苯乙烯、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶及 N-乙烯吡咯啶酮。當圖案處理聚合物為基於聚矽氧烷化學物質時，單體單元通常為胺官能性矽氧烷單體，包含例如 N-(乙醯基甘胺醯基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、

3-(正烯丙基胺基)丙基三甲氧基矽烷、烯丙胺基三甲基矽烷、4-胺基丁基三乙氧基矽烷、4-胺基-3,3-二甲基丁基甲基二甲氧基矽烷、4-胺基-3,3-二甲基丁基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基異丁基二甲基甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基異丁基甲基二甲氧基矽烷、(胺乙基胺甲基)苯乙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-2,2,4-三甲基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、N-(6-胺基己基)胺基甲基三乙氧基矽烷、N-(6-胺基己基)胺基甲基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-11-胺基十一基三甲氧基矽烷、3-(間胺基苯氧基)丙基三甲氧基矽烷、間胺基苯基三甲氧基矽烷、對胺基苯基三甲氧基矽烷、N-3-[(胺基(聚丙烯氧基)]胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、11-胺基十一基三乙氧基矽烷、N-(2-正苯甲基胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、正丁基胺丙基三甲氧基矽烷、第三丁基胺丙基三甲氧基矽烷、(正環己基胺甲基)三乙氧基矽烷、(正環己基胺甲基)三甲氧基矽烷、(N,N-二乙基-3-胺基丙基)三甲氧基矽烷、N,N-二甲基-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、(N,N-二甲基-3-胺基丙基)三甲氧基矽烷、(3-(N-乙胺基)異丁基)三甲氧基矽烷、N-甲基胺丙基甲基二甲氧基矽烷、N-甲基胺丙基三甲氧基矽烷、(苯基胺甲基)甲基二甲氧基矽烷及 N-苯基胺丙基三甲氧基矽烷。

【0025】 藉由選擇適合的聚合物，可精確控制圖案化特徵

曝光表面上聚合物之厚度。可例如藉由適合的分子量來控制此厚度，其中較高分子量通常產生較大厚度且較低分子量通常產生較小厚度。聚合物之化學組成亦可以影響生長量。舉例而言，具有更長的不受干擾端對端距離或更強剛性主鏈之聚合物對於既定分子量可提供更大之收縮。由於例如聚合物主鏈對於結合旋轉具有相對低自由度，通常較佳嵌段共聚物之剛性相對較高。此特徵可在本文中所描述之圖案處理方法中之殘餘聚合物沖洗期間產生更大的可去除性。

【0026】 聚合物應在用於組合物中之有機溶劑及用於自基板沖洗及完全去除過量聚合物（亦即未附接至抗蝕圖案之聚合物）之有機溶劑中具有良好可溶性。收縮組合物中之聚合物之含量將取決於例如收縮組合物之所需塗佈厚度。聚合物通常以按收縮組合物之總固體計 80 至 100 重量%，更通常 90 至 100 重量%之量存在於組合物中。聚合物之重量平均分子量典型地小於 400,000，較佳為 1000 至 200,000，更佳為 1000 至 150,000 或 2000 至 125,000 g/mol。

【0027】 聚合物較佳具有良好抗蝕刻性以有助於圖案轉移至一或多個下伏層。對於基於碳之聚合物，「大西參數（Ohnishi parameter）」通常可以用作聚合物之抗蝕刻性之指標（《電化學學會志（J. Electrochem Soc）》, 143, 130 (1983), H. Gokan、S. Esho 及 Y. Ohnishi）。大西參數通常用於指示聚合物之碳密度且藉由式（A）中描述之方程式明確測定：

$$N/(NC - NO) = \text{大西參數} \quad (A)$$

其中 N 為碳原子、氫原子及氧原子之組合總數，NC 為碳原子數目，且 NO 為氧原子數目。每單位體積之聚合物之碳密

度之增加（亦即大西參數之減小）可改良其抗蝕刻性。適用於本發明之基於碳之聚合物之大西參數通常小於 4.5，較佳小於 4 且更佳小於 3.5。

【0028】 圖案處理組合物通常包含單一聚合物，但可視情況包含一或多種如上文所描述之其他聚合物及/或其他聚合物。聚合物可藉由已知聚合技術合成，從而產生實質上單分散及高度受控聚合物。聚合物可例如藉由 RAFT（可逆加成片段化鏈轉移）、LAP（活陰離子性聚合）、NMP（氮氧化物調控聚合）或 ROMP（開環聚合）技術合成。

【0029】 共聚物在與圖案處理組合物之其他組分組合前可進行純化以去除金屬及/或非金屬雜質。純化可關於例如以下中之一或多者：洗滌、漿化、離心、過濾、蒸餾、傾析、蒸發以及用離子交換珠粒處理。

圖案處理組合物

【0030】 本發明之圖案處理組合物包含如本文中所描述之嵌段共聚物及溶劑，且可包含一或多種額外、視情況選用之組分。當在圖案化特徵（例如接觸孔、溝槽或線及空間圖案）上塗佈時，組合物可實現與特徵尺寸或密度無關之恆定收縮值。換言之，組合物允許獲得呈現最小接近性偏差或無接近性偏差之塗佈圖案。較佳組合物可提供實質上或完全無浮渣之圖案。另外，圖案處理組合物可以使用旋塗工具塗佈，從而允許在與光阻圖案化方法之整合中之簡化處理及簡易性。

【0031】 圖案處理組合物溶劑可呈單一溶劑或溶劑混合物形式。調配及澆鑄圖案處理組合物之適合溶劑材料展現相

對於組合物之非溶劑組分之極好溶解度特徵，但不明顯地溶解底層光致抗蝕劑圖案。溶劑可為有機或水性溶劑。用於圖案處理組合物之適合的有機溶劑包含例如：烷基酯，如PGMEA、乳酸乙酯、乙酸正丁酯、丙酸正丁酯、丙酸正戊酯、丙酸正己酯及丙酸正庚酯，及丁酸烷基酯，如丁酸正丁酯、丁酸異丁酯及異丁酸異丁酯；醚，如PGME；酮，如2-庚酮、2,6-二甲基-4-庚酮及2,5-二甲基-4-己酮；脂族烴，如正庚烷、正壬烷、正辛烷、正癸烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、3,3-二甲基己烷及2,3,4-三甲基戊烷，及氟化脂族烴，如全氟庚烷；以及醇，如直鏈、分支鏈或環狀 C_4-C_9 一元醇，如 1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、異丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇及 4-辛醇；2,2,3,3,4,4-六氟-1-丁醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊醇及 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-己醇，及 C_5-C_9 氟化二醇，如 2,2,3,3,4,4-六氟-1,5-戊二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇及 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟-1,8-辛二醇；甲苯、苯甲醚及含有此等溶劑中之一或多種之混合物。在此等有機溶劑中，丙酸烷基酯、丁酸烷基酯及酮，較佳地分支鏈酮為較佳的，且更佳為丙酸 C_8-C_9 烷基酯、丙酸 C_8-C_9 烷基酯、C_8-C_9 酮以及含有此等溶劑中之一或多者之混合物。適合的混合溶劑包含例如烷基酮與丙酸烷基酯，例如上文所述之烷基酮與丙酸烷基酯之混合物。適合的水性溶劑包含水或水性鹼，如氫氧化季銨溶液，例如四甲基銨氫氧化物(TMAH)。組合物之溶劑組分通常以按全部組合物計 90 至 99 重量%之量存在。

【0032】 圖案處理組合物可包含一或多種視情況選用之添加劑，包含例如界面活性劑及抗氧化劑。此類視情況選用之添加劑若使用，則各自通常以例如按組合物之總固體計0.01重量%至10重量%之微量存在於組合物中。

【0033】 典型的界面活性劑包含呈現兩性之界面活性劑，意謂其可同時具有親水性及疏水性。兩性界面活性劑具有一或多個對水有較強親及力之親水性頭基，以及親有機物質且排斥水之長疏水性尾。適合的界面活性劑可為離子性（亦即陰離子性、陽離子性）或非離子性。界面活性劑之其他實例包含矽酮界面活性劑、聚(環氧烷)界面活性劑及氟化物界面活性劑。適合的非離子性界面活性劑包含（但不限於）辛基苯酚及壬基苯酚乙氧基化物，如 TRITON® X-114、X-100、X-45、X-15，以及分支鏈第二醇乙氧基化物，如 TERGITOL™ TMN-6（The Dow Chemical Company, Midland, Michigan USA）。其他例示性界面活性劑包含醇（第一醇及第二醇）乙氧基化物、胺乙氧基化物、葡糖苷、還原葡糖胺、聚乙二醇、聚(乙二醇-共-丙二醇)，或由新澤西州格倫洛克（Glen Rock, N.J.）之 Manufacturers Confectioners Publishing Co.於 2000 年出版之北美版《麥卡琴乳化劑及清潔劑（*McCutcheon's Emulsifiers and Detergents*）》中所揭示之其他界面活性劑。炔系二醇衍生物類非離子性界面活性劑亦為適合的。此類界面活性劑可自賓夕法尼亞州艾倫鎮（Allentown, PA）之 Air Products and Chemicals, Inc.購得且以商品名 SURFYNOL 及 DYNOL 出售。其他適合的界面活性劑包含其他聚合化合物，如三嵌段 EO-PO-EO 共聚物 PLURONIC 25R2、L121、L123、

L31、L81、L101 及 P123（BASF, Inc.）。

【0034】 可以添加抗氧化劑以防止圖案處理組合物中之有機材料氧化或將其氧化減至最少。適合的抗氧化劑包含例如基於酚之抗氧化劑、由有機酸衍生物組成之抗氧化劑、含硫抗氧化劑、基於磷之抗氧化劑、基於胺之抗氧化劑、由胺-醛縮合物組成之抗氧化劑及由胺-酮縮合物組成之抗氧化劑。基於酚之抗氧化劑之實例包含經取代之酚，如 1-氧基-3-甲基-4-異丙基苯苯、2,6-二-第三丁基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-乙基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、4-羥基甲基-2,6-二-第三丁基苯酚、丁基羥基苯甲醚、2-(1-甲基環己基)-4,6-二甲基苯酚、2,4-二甲基-6-第三丁基苯酚、2-甲基-4,6-二壬基苯酚、2,6-二-第三丁基-α-二甲基胺基-對甲酚、6-(4-羥基-3,5-二-第三丁基苯胺基)2,4-雙辛基-硫基-1,3,5-三嗪、正十八烷基-3-(4'-羥基-3',5'-二-第三丁基苯基)丙酸酯、辛基化酚、經芳烷基取代之苯酚、烷基化對甲酚及位阻酚；雙、參及聚酚，如 4,4'-二羥基二苯、亞甲基雙(二甲基-4,6-酚)、2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-環己基苯酚)、2,2'-亞甲基-雙-(4-乙基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-亞甲基-雙-(2,6-二-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基-雙-(6-α-甲基-苯甲基-對甲酚)、亞甲基交聯多價烷基苯酚、4,4'-亞丁基雙-(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、1,1-雙-(4-羥苯基)-環己烷、2,2'-二羥基-3,3'-二-(α-甲基環己基)-5,5'-二甲基二苯基甲烷、烷基化雙酚、位阻雙酚、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基)苯、參-(2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)丁烷及肆-[亞甲基-3-(3',5'-二-第三丁基-4'-羥苯基)丙酸酯]甲烷。適合

的抗氧化劑為可商購的，例如 Irganox™抗氧化劑（Ciba Specialty Chemicals Corp.）。

【0035】 圖案處理組合物較佳不含例如通常用於酸擴散抗蝕劑生長工藝之交聯劑。已知此等方法遭受接近性及尺寸偏差，其中例如分離孔洞收縮大於緻密電洞，其由剩餘光致抗蝕劑中之酸濃度所致。除較佳不含交聯劑以外，圖案處理組合物較佳不含酸、酸產生劑化合物，例如熱酸產生劑化合物及光酸產生劑化合物，因為此類化合物可藉由其與用於組合物之氫受體錨定官能基之抗蝕劑圖案之酸及/或醇基團之競爭來限制可由組合物實現之溝槽/孔洞收縮量。

【0036】 圖案處理組合物可根據已知程序製備。舉例而言，組合物可以藉由在溶劑組分中溶解聚合物及組合物之其他視情況選用之固體組分製備。組合物之所需總固體含量將取決於如組合物中之特定聚合物及所需最終層厚度之因素。較佳地，圖案處理組合物之固體含量按組合物之總重量計為 1 至 10 重量%，更佳 1 至 5 重量%。

光致抗蝕劑組合物

【0037】 適用於本發明之光致抗蝕劑組合物包含例如包括酸敏感之基質聚合物之化學放大光致抗蝕劑組合物，意謂作為光致抗蝕劑組合物之層之一部分，樹脂及組合物層經歷有機顯影劑之溶解度變化，此為由與由光酸產生劑在軟性烘烤、暴露於活化輻射及曝光後烘烤之後產生之酸之反應所致。可溶性之變化為在基質聚合物中之酸可裂解離去基（如光酸不穩定酯或縮醛基）在暴露於活化輻射及熱處理時經歷光酸促進去保護反應以產生羧酸或醇基時引起。適用於本發

明之適合的光致抗蝕劑組合物為可商購的。

【0038】 對於在某些次 200 nm 波長（諸如 193 nm）下成像，基質聚合物典型地實質上不含（例如小於 15 莫耳%）或完全不含苯基、苯甲基或其他芳族基，其中此類基團可高度吸收輻射。較佳酸不穩定基團包含例如含有共價連接至基質聚合物之酯之羧基氧之第三非環烷基碳（例如第三丁基）或第三脂環族碳（例如甲基金剛烷基）之縮醛基或酯基。適合的基質聚合物進一步包含聚合物，其含有（烷基）丙烯酸酯單元，較佳包含酸不穩定（烷基）丙烯酸酯單元，諸如丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸甲基金剛烷基酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷基酯、丙烯酸乙基葑酯、甲基丙烯酸乙基葑酯及其類似物，及其他非環狀烷基及脂環族（烷基）丙烯酸酯。其他適合的基質聚合物包含例如含有非芳族環烯烴（內環雙鍵），如視情況經取代之降冰片烯之聚合單元之基質聚合物。基質樹脂通常包含一或多個其他單元，所述一或多個其他單元由提供選自例如內酯基團、極性基團及中性基團之一或多個額外基團之單體形成。兩種或更多種上述基質聚合物之摻合物可以適當地用於光致抗蝕劑組合物中。

【0039】 用於光致抗蝕劑組合物中之適合基質聚合物為可商購的且可由熟習此項技術者容易地製得。基質聚合物以足以使得抗蝕劑之曝光塗層在適合的顯影劑溶液中可顯影之量存在於抗蝕劑組合物中。典型地，基質聚合物以按抗蝕劑組合物之總固體計 50 重量%至 95 重量%之量存在於組合物中。基質聚合物之重量平均分子量 M_w 通常小於 100,000，例如為 5000 至 100,000，更通常為 5000 至 15,000。

【0040】 光致抗蝕劑組合物進一步包括以足以在暴露於活化輻射後產生組合物之塗層中之潛像之量使用之光酸產生劑（PAG）。舉例而言，光酸產生劑將適當地以按光致抗蝕劑組合物之總固體計約 1 至 20 重量%之量存在。通常，相比於非化學放大材料，較少量之 PAG 將適合於化學放大抗蝕劑。

【0041】 適合的 PAG 為化學放大光致抗蝕劑領域中已知的且包含例如：鎓鹽，例如三苯基銕三氟甲烷磺酸鹽、(對第三丁氧基苯基)二苯基銕三氟甲烷磺酸鹽、三(對第三丁氧基苯基)銕三氟甲烷磺酸鹽、三苯基銕對甲苯磺酸鹽；硝基苯甲基衍生物，例如 2-硝基苯甲基-對甲苯磺酸鹽、2,6-二硝基苯甲基-對甲苯磺酸鹽及 2,4-二硝基苯甲基-對甲苯磺酸鹽；磺酸酯，例如 1,2,3-三(甲烷磺醯基氧基)苯、1,2,3-三(三氟甲烷磺醯基氧基)苯及 1,2,3-三(對甲苯磺醯基氧基)苯；重氮甲烷衍生物，例如雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷；乙二肟衍生物，例如雙-O-(對甲苯磺醯基)-α-二甲基乙二肟及雙-O-(正丁烷磺醯基)-α-二甲基乙二肟；N-羥基醯亞胺化合物之磺酸酯衍生物，例如 N-羥基丁二醯亞胺甲磺酸酯、N-羥基丁二醯亞胺三氟甲磺酸酯；及含鹵素三嗪化合物，例如 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪及 2-(4-甲氧基萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪。可以使用此類 PAG 中之一或多種。

【0042】 用於光致抗蝕劑組合物之適合的溶劑包含例如：二醇醚，如 2-甲氧基乙基醚（二乙二醇二甲醚）、乙二醇單甲醚及丙二醇單甲醚；丙二醇單甲醚乙酸酯；乳酸酯，如乳酸甲酯及乳酸乙酯；丙酸酯，如丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙

氧基丙酸乙酯及 2-羥基異丁酸甲酯；溶纖劑酯（Cellosolve ester），如溶纖劑乙酸甲酯；芳族烴，如甲苯及二甲苯；以及酮，如丙酮、甲基乙基酮、環己酮及 2-庚酮。溶劑之摻合物，例如上文所述之溶劑中之兩種、三種或更多種之摻合物亦為合適的。溶劑典型地以按光致抗蝕劑組合物之總重量計 90 重量%至 99 重量%，更典型地 95 重量%至 98 重量%之量存在於組合物中。

【0043】 光致抗蝕劑組合物可以進一步包含其他視情況選用之材料。舉例而言，所述組合物可以包含光化及對比染料、抗條紋劑、增塑劑、增速劑、敏化劑等中之一或多者。此類視情況選用之添加劑若使用，則各自通常以例如按光致抗蝕劑組合物之總固體計 0.1 至 10 重量%之微量存在於組合物中。

【0044】 抗蝕劑組合物之較佳視情況選用之添加劑為添加之鹼。適合的鹼包含例如：直鏈及環狀醯胺及其衍生物，如 N,N-雙(2-羥乙基)棕櫚醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N1,N1,N3,N3-四丁基丙二醯胺、1-甲基氮雜環庚烷-2-酮、1-烯丙基氮雜環庚烷-2-酮及 1,3-二羥基-2-(羥甲基)丙-2-基胺基甲酸第三丁酯；芳族胺，如吡啶及二第三丁基吡啶；脂族胺，如三異丙醇胺、正第三丁基二乙醇胺、三(2-乙醯氧基-乙基)胺、2,2',2'',2'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四乙醇及 2-(二丁胺基)乙醇、2,2',2''-氮基三乙醇；環狀脂族胺，如 1-(第三丁氧基羰基)-4-羥基哌啶、1-吡咯啶甲酸第三丁酯、2-乙基-1H-咪唑-1-甲酸第三丁酯、哌嗪-1,4-二甲酸二第三丁酯及 N(2-乙醯氧基-乙基)嗎啉。添加之鹼通常以相對較小量，例如按光致

抗蝕劑組合物之總固體計 0.01 至 5 重量%，較佳 0.1 至 2 重量%使用。

【0045】 光致抗蝕劑可以根據已知程序製備。舉例而言，抗蝕劑可以藉由將光致抗蝕劑之組分溶解於適合的溶劑，例如以下中之一或多者中而製備成塗層組合物：二醇醚，如 2-甲氧基乙基醚（二乙二醇二甲醚）、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，其中乳酸乙酯為較佳的；丙酸酯，尤其丙酸甲酯、丙酸乙酯以及乙氧基丙酸乙酯；溶纖劑酯，如溶纖劑乙酸甲酯；芳族烴，如甲苯或二甲苯；或酮，如甲基乙基酮、環己酮以及 2-庚酮。光致抗蝕劑之所需總固體含量將取決於如組合物中之特定聚合物、最終層厚度以及曝光波長之因素。典型地，光致抗蝕劑之固體含量在按光致抗蝕劑組合物之總重量計 1 至 10 重量%，更典型地 2 至 5 重量%之範圍內變化。

【0046】 適合的光致抗蝕劑為此項技術中已知的且包含例如美國專利公開案 US20130115559A1、US20110294069A1、US20120064456A1、US20120288794A1、US20120171617A1、US20120219902A1 以及 US7998655B2 中描述之光致抗蝕劑。

圖案處理方法

【0047】 現在將參考圖 2A-F 描述根據本發明之方法，所述圖說明藉由負色調顯影形成光微影圖案之例示性方法流程。

【0048】 圖 2A 以橫截面描繪可包含各種層及特徵之基板 100。基板可具有如半導體（如矽或化合物半導體（例如 III-V 或 II-VI）、玻璃、石英、陶瓷、銅及其類似物）之材料。通

常，基板為半導體晶圓，如單晶矽或化合物半導體晶圓，且可具有形成於其表面上之一或多個層及圖案化特徵。一或多個待圖案化之層 102 可提供於基板 100 上。視情況選用的是，下伏基底基板材料本身可經圖案化，例如，當需要在基板材料中形成槽時。在對基底基板材料本身進行圖案化之情況下，圖案應認為形成於基板之層中。

【0049】 層可以包含例如一或多個導電層，例如鋁、銅、鉬、鉭、鈦、鎢、合金、此類金屬之氮化物或矽化物、摻雜非晶矽或摻雜多晶矽之層，一或多個介電層，例如氧化矽、氮化矽、氮氧化矽或金屬氧化物之層，半導體層，例如單晶矽，以及其組合。待蝕刻之層可以由多種技術形成，例如化學氣相沈積（CVD），例如等離子體增強 CVD、低壓 CVD 或磊晶生長，物理氣相沈積（PVD），例如濺鍍或蒸發，或電鍍。待蝕刻之一或多個層 102 之特定厚度將視材料及形成之特定裝置而變化。

【0050】 取決於待蝕刻之特定層、膜厚度及待使用之光微影材料及方法，可能需要在層 102 上方安置硬掩模層及/或底部抗反射塗層（BARC），在其上方塗佈光致抗蝕劑層 104。使用硬掩模層可能例如在極薄抗蝕劑層之情況下為所需的，其中待蝕刻之層需要顯著蝕刻深度，及/或其中特定蝕刻劑具有不良抗蝕劑選擇性。當使用硬掩模層時，待形成之抗蝕圖案可以轉移至硬掩模層，其又可用作蝕刻下伏層 102 之掩模。適合的硬掩模材料及形成方法在此項技術中已知。典型材料包含例如鎢、鈦、氮化鈦、氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁、氮氧化鋁、氧化鉿、非晶碳、氮氧化矽及氮化矽。硬掩模層可以

包含單個層或不同材料之多個層。硬掩模層可以例如藉由化學或物理氣相沈積技術形成。

【0051】 當基板及/或底層將在光微影膠曝光期間另外反射大量入射輻射，使得形成之圖案之品質將受不利影響時，底部抗反射塗層可為合意的。此類塗層可以改良聚焦深度、曝光寬容度、線寬均勻性及 CD 控制。當抗蝕劑暴露於深紫外光（300 nm 或更小），例如 KrF 準分子激光（248 nm）或 ArF 準分子激光（193 nm）時，典型地使用抗反射塗層。抗反射塗層可包括單層或多個不同層且可為有機、無機或混合有機-無機材料，例如含矽抗反射塗層材料。適合的抗反射材料及形成方法在此項技術中已知。抗反射材料為可商購的，例如由 Dow Electronic Materials（Marlborough, MA USA）以 AR™ 商標出售之材料，如 AR™40A 及 AR™124 抗反射劑材料。

【0052】 由如本文所述之組合物形成之光致抗蝕劑層 104 在抗反射層（若存在）上方安置於基板上。光致抗蝕劑組合物可藉由旋塗、浸漬、輥塗或其他常規塗佈技術塗覆至基板。在此等技術中，旋塗為典型的。對於旋塗，塗料溶液之固體含量可基於所使用之特定塗佈設備、溶液之黏度、塗佈工具之速度及允許旋轉之時間量進行調節以提供所需之膜厚度。光致抗蝕劑層 104 之典型厚度為約 500 至 3000 Å。

【0053】 光致抗蝕劑層可隨後經軟烘烤以使層中之溶劑含量降至最低，由此形成無黏性塗層且改良層與基板之黏著。軟烘烤可在加熱板上或烘箱中進行，其中加熱板為典型的。軟烘烤溫度及時間將取決於例如光致抗蝕劑之特定材料及厚度。典型軟烘烤在約 90 至 150℃之溫度下進行，且時間

為約 30 至 90 秒。

【0054】 光致抗蝕劑層 104 隨後藉由圖案化光掩模 106 暴露於活化輻射，以便在曝光區域與未曝光區域之間產生可溶性差異。此處提及將光致抗蝕劑組合物暴露於使組合物活化之輻射表明輻射能夠在光致抗蝕劑組合物中形成潛像。光掩模具有對應於抗蝕劑層之區之光學透明區及光學不透明區以在後續顯影步驟中分別保留及去除。曝光波長通常低於 400 nm、低於 300 nm 或低於 200 nm，其中 248 nm、193 nm 及 EUV 波長（例如 13.5 nm）為典型的。所述方法應用於浸沒或乾式（非浸沒）光微影技術。曝光能量通常為約 10 至 80 mJ/cm^2，其取決於曝光工具及光致抗蝕劑組合物之組分。

【0055】 在光致抗蝕劑層 104 曝光後，進行曝光後烘烤（PEB）。由酸產生劑產生之酸引起酸可裂解離去基之裂解以形成酸基，通常為羧酸基及/或醇基。PEB 可例如在加熱板上或烘箱中進行。PEB 之條件將取決於例如特定光致抗蝕劑組合物及層厚度。PEB 通常在約 80 至 150℃之溫度下進行，且時間為約 30 至 90 秒。

【0056】 曝光光致抗蝕劑層隨後經顯影以移除未曝光區域，留下曝光區域，形成具有初始關鍵維度（CD*i*）之負性抗蝕劑圖案 104'，如圖 2B 中所示。抗蝕劑圖案 104'包含羧酸基及/或醇基團。負型顯影劑為有機溶劑顯影劑，例如選自酮、酯、醚、烴及其混合物之溶劑。適合的酮溶劑包含例如丙酮、2-己酮、5-甲基-2-己酮、2-庚酮、4-庚酮、1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、二異丁基酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮及甲基異丁基酮。適合的酯溶劑包含例如乙

酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯以及乳酸丙酯。適合的醚溶劑包含例如二噁烷、四氫呋喃及二醇醚溶劑，例如乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚以及甲氧基甲基丁醇。適合的醯胺溶劑包含例如 N-甲基-2-吡咯啶酮、N,N-二甲基乙醯胺及 N,N-二甲基甲醯胺。適合的烴溶劑包含例如芳族烴溶劑，如甲苯、苯甲醚及二甲苯。另外，可以使用此等溶劑之混合物，或與除上文所述之溶劑以外之溶劑混合或與水混合之所列溶劑中之一或多種。其他適合的溶劑包含用於光致抗蝕劑組合物中之溶劑。顯影劑較佳為 2-庚酮或乙酸丁酯，如乙酸正丁酯。

【0057】 有機溶劑通常以按顯影劑之總重量計 90 重量%至 100 重量%，更通常大於 95 重量%、大於 98 重量%、大於 99 重量%或 100 重量%之組合量存在於顯影劑中。

【0058】 顯影劑材料可包含視情況選用之添加劑，例如界面活性劑，如上文關於光致抗蝕劑所述。此類視情況選用之添加劑典型地將以較小濃度，例如以按顯影劑之總重量計約 0.01 至 5 重量%之量存在。

【0059】 顯影劑可以藉由已知技術，例如藉由旋塗或覆液塗佈（puddle-coating）而塗覆於基板。顯影時間為可有效移除光致抗蝕劑之未曝光區域之時段，其中通常為 5 至 120 秒

或 5 至 30 秒之時間。顯影通常在室溫下進行。

【0060】 在顯影後，抗蝕劑圖案 104'可視情況在硬烘烤方法中經熱處理，以便自抗蝕劑圖案進一步移除溶劑。視情況選用之硬烘烤通常用加熱板或烘箱進行，且通常在約 90℃或更高，例如約 100 至 150℃之溫度下進行，且時間為約 30 至 120 秒。

【0061】 參考圖 2C，在抗蝕劑圖案 104'上塗佈如本文所描述之圖案處理組合物，以便形成圖案處理組合物層 112。視特定過程而定，取決於特定應用，可施用圖案處理組合物以完全覆蓋抗蝕劑圖案，或達到小於或等於抗蝕劑圖案之厚度之高度，以便覆蓋抗蝕劑圖案頂部表面。

【0062】 隨後，圖案處理組合物層 112 通常經軟烘烤以便自組合物移除溶劑且引起聚合物擴散及誘導聚合物之錨定部分與光致抗蝕劑圖案之去保護酸及/或醇基團之間之結合。圖案處理組合物之典型軟烘烤在約 90 至 150℃之溫度下進行，且時間為約 30 至 120 秒。

【0063】 包含未結合於抗蝕劑圖案之聚合物之殘餘處理組合物隨後藉由沖洗自基板移除，留下結合於抗蝕劑圖案之聚合物層 112'，如圖 2D 中所示。藉由移除殘餘圖案處理組合物，抗蝕劑圖案側壁之有效厚度增加，從而減小相鄰刻線之間或溝槽或穿孔圖案內之間距（CD*f*）。適合的沖洗溶液包含有機溶劑顯影劑，其中聚合物為可溶的。適合的材料包含例如關於 NTD 顯影劑在本文中所述之那些顯影劑。在此等顯影劑中，乙酸正丁酯及 2-庚酮為典型的。與在光致抗蝕劑層之顯影之後之抗蝕劑圖案相比，所得影像通常具有改良之（亦

即降低之）表面粗糙度。

【0064】 視情況，可在高於嵌段共聚物之 T_g 之溫度下進行沖洗後烘烤。此烘烤可以提供有益結果，例如呈由聚合物之熱力學驅動所引起之改善之圖案粗糙度或圓度以使其與空氣之界面面積最小化之形式。

【0065】 隨後可使用抗蝕劑圖案 104'選擇性蝕刻一或多個下伏層 102，其中結合之嵌段共聚物 112'作為蝕刻遮罩以暴露下伏基板 100 且形成圖案 102'，如圖 2E 中所示。用於蝕刻層 102 之適合的蝕刻技術及化學反應為此項技術中已知的，其中乾式蝕刻方法，如反應性離子蝕刻為典型的。隨後使用已知技術（例如氧電漿灰化）自基板移除抗蝕劑圖案 104'及結合之嵌段共聚物 112'，留下圖案 102'，如圖 2F 中所示。

【0066】 以下非限制性實例將說明本發明。

實例

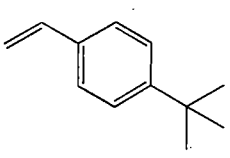
【0067】 在配備有折射率偵測器之 Waters alliance 系統上，藉由凝膠滲透色譜法（GPC）量測共聚物之交替第一嵌段之數目及重量平均分子量 Mn 及 Mw 以及多分散性（PDI）值（Mw/Mn）。樣品以約 1 mg/mL 之濃度溶解於 HPCL 級 THF 中，且藉由四個昭和（Shodex）管柱（KF805、KF804、KF803 及 KF802）注射。維持 1 mL/min 之流動速率及 35℃之溫度。用窄分子量 PS 標準（EasiCal PS-2, Polymer Laboratories, Inc.）對所述管柱進行校準。對於最終嵌段共聚物中之含有氫受體之第二嵌段，基於反應物饋料電荷藉由 NMR 計算數目平均分子量 Mn。

【0068】 使用 Hitachi S9380 SEM 在 250K 放大率下獲得

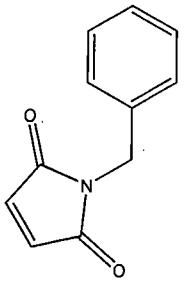
自上向下之掃描電子顯微照片。在對晶圓切片之後使用 Amray 1910 掃描電子顯微鏡獲得橫截面 SEM 影像。基於 SEM 影像測定臨界尺寸（CD）及間距。

圖案處理組合物製備

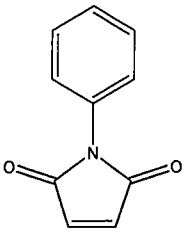
【0069】 如下文所述，使用以下單體製備圖案處理組合物聚合物 P1-P4：



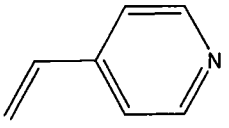
M1



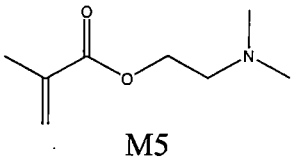
M2



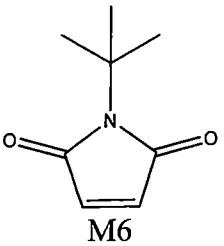
M3



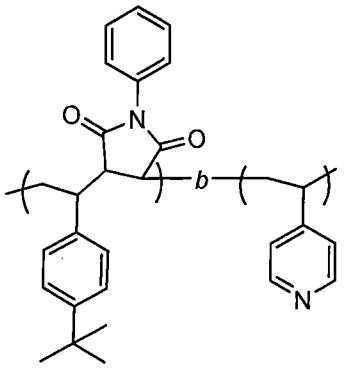
M4



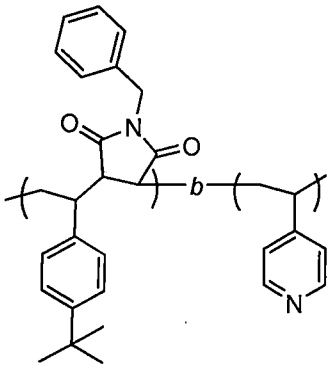
M5



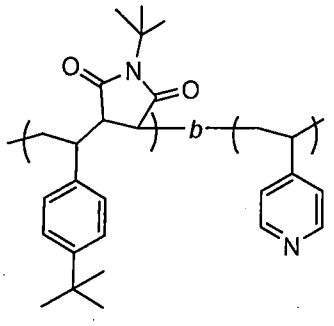
M6



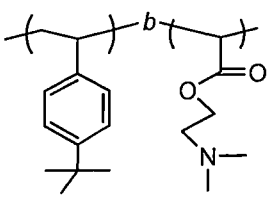
P1



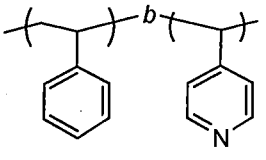
P2



P3



P4



P5

預聚物合成：

合成預聚物 1（PP1）：

【0070】 將 0.01 g 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸二甲酯)（DMAMP）、6.5 g 單體 M1（第三丁基苯乙烯）、7 g 單體 M2（苯甲基馬來醯亞胺）、0.061 g 硫代苯甲酸 2-氰丙-2-基酯（CPBD）、20 mL PGMEA（丙二醇單甲基醚乙酸酯）及磁性攪拌棒裝載至 200 mL 不含空氣之燒瓶中。用液氮將混合物冷凍-泵送-解凍三次且接著將燒瓶放置於 70℃下之加熱塊中 16 小時。反應後，冷卻燒瓶。接著使反應混合物沈澱至 500 mL 甲醇中。收集沈澱物且再沈澱。收集聚合物且在真空烘箱中在 50℃下乾燥過夜。所得預聚物 PP1[聚(第三丁基苯乙烯-交替-苯甲基馬來醯亞胺）]之 Mn 為 58k（kg/mol）且 PDI 為 1.89。

合成預聚物 2（PP2）：

【0071】 將 0.016 g DMAMP、10 g 單體 M1（第三丁基苯乙烯）、10.8 g 單體 M3（苯基馬來醯亞胺）、0.061 g CPBD、31.26 mL PGMEA 及磁性攪拌棒裝載至 200 mL 不含空氣之燒瓶中。用液氮將混合物冷凍-泵送-解凍三次且接著將燒瓶放置於 70℃下之加熱塊中 16 小時。反應後，冷卻燒瓶。接著使反應混合物沈澱至 500 mL 甲醇中。收集沈澱物且再沈澱。收集聚合物且在真空烘箱中在 50℃下乾燥過夜。所得預聚物 PP2[聚((第三丁基苯乙烯)-交替-苯基馬來醯亞胺)]之 Mn 為 45k（kg/mol）且 PDI 為 1.99。

合成預聚物 3（PP3）：

【0072】 將 0.003 g DMAMP、1.5 g 單體 M1（第三丁基苯乙烯）、1.44 g 單體 M6(第三丁基馬來醯亞胺)、0.02 g CPBD、

4.7 mL PGMEA 及磁性攪拌棒裝載至 100 mL 不含空氣之燒瓶中。用液氮將混合物冷凍-泵送-解凍三次且接著將燒瓶放置於 70℃下之加熱塊中 16 小時。反應後，冷卻燒瓶。接著使反應混合物沈澱至 200 mL 甲醇中。收集沈澱物且再沈澱。收集聚合物且在真空烘箱中在 50℃下乾燥過夜。所得預聚物 PP3[聚((第三丁基苯乙烯-交替-第三丁基馬來醯亞胺)]之 Mn 為 22k (kg/mol) 且 PDI 為 1.36。

嵌段共聚物合成

實例 1 (P1):

【0073】 將 10.0 g 預聚物 PP1、2.0 g 單體 M4[4-乙烯基吡啶]、0.012 g DMAMP、19 mL 二甲基甲醯胺 (DMF) 及磁性攪拌棒裝載至 200 mL 不含空氣之反應器中。用液氮將混合物冷凍-泵送-解凍三次。反應器接著用隔片密封且在 70℃下置放於加熱塊中 16 小時。反應後，冷卻燒瓶。接著使反應混合物沈澱至 500 mL 甲醇中。收集沈澱物且再沈澱。收集所得聚合物 P1[聚(第三丁基苯乙烯-交替-苯甲基馬來醯亞胺)-b-聚(4-乙烯基吡啶)]且在真空烘箱中在室溫下乾燥過夜。表 1 概述聚合物之分子量特性。

實例 2 (P2):

【0074】 將 10.0 g 預聚物 PP2、1.0 g 單體 M4[4-乙烯基吡啶]、0.01 g DMAMP、9.51 mL DMF 及磁性攪拌棒裝載至 200 mL 不含空氣之反應器中。用液氮將混合物冷凍-泵送-解凍三次。反應器接著用隔片密封且在 70℃下置放於加熱塊中 16 小時。反應後，冷卻燒瓶。接著使反應混合物沈澱至 500 mL 甲醇中。收集沈澱物且再沈澱。收集所得聚合物 P2[聚((第三

丁基苯乙烯-交替-苯基馬來醯亞胺)-b-聚(4-乙烯基吡啶)]且在真空烘箱中在室溫下乾燥過夜。表 1 概述聚合物之分子量特性。

實例 3（P3）：

【0075】 將 3.0 g 預聚物 PP3、1.5 g 單體 M4[4-乙烯基吡啶]、0.007 g DMAMP、7.13 mL DMF 及磁性攪拌棒裝載至 100 mL 不含空氣之反應器中。用液氮將混合物冷凍-泵送-解凍三次。反應器接著用隔片密封且在 70℃下置放於加熱塊中 16 小時。反應後，冷卻燒瓶。接著使反應混合物沈澱至 200 mL 甲醇中。收集沈澱物且再沈澱。收集所得聚合物 P3[聚((第三丁基苯乙烯-交替-第三丁基馬來醯亞胺)-b-聚(4-乙烯基吡啶)]且在真空烘箱中在室溫下乾燥過夜。表 1 概述聚合物之分子量特性。

比較實例 1（P4）：

【0076】 使用單體 M1[第三丁基苯乙烯]及單體 M5[甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯]合成聚合物 P4。將單體及溶劑冷凍-泵送-解凍三次以便移除氧。單體在與經活化之 Al_2O_3 一起使用之前經進一步純化，且用環己烷稀釋至約 50 體積%濃度。將 200 g 四氫呋喃（THF）添加至含有預先乾燥之 LiCl 之反應器中。內含物在乾冰/異丙醇浴中冷卻至-78℃。THF 用含第二丁基鋰（SBL）引發劑之 0.7 M 環己烷滴定直至觀測到綠色。使反應浴升溫至室溫直至綠色完全消失。反應浴再冷卻至-78℃，接著添加二苯基乙烯(DPE：0.07 g）及 SBL 引發劑（0.44 ml，0.43 M），從而產生亮紅色。將 19.05 g 單體 M1 供應至反應器中且攪拌內含物四小時。藉由在含聚合物混合物

之無氧甲醇中插入導管來收集反應物等分試樣。針對 Mn，藉由 GPC 分析沈澱之聚合物。向反應器中添加 0.95 g 單體 M5 且在-78℃下攪拌混合物四小時。反應物用無氧甲醇淬滅。反應產物自甲醇中沈澱出，得到粉末狀白色沈澱物，其在烘箱中在 50℃下真空乾燥八小時，從而產生乾燥聚合物，聚合物 P4[聚((第三丁基苯乙烯)-b-聚(甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯)]。表 1 概述聚合物之分子量特性。

比較實例 2（P5）：表 1 概述聚合物 P5[聚(苯乙烯)-b-(4-乙烯基吡啶)（Polymer Source Inc.）]之分子量特性。

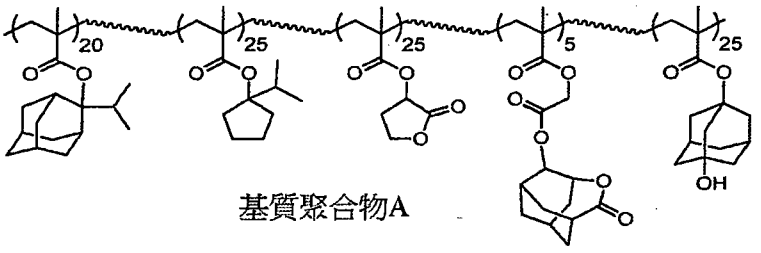
表 1

實例	嵌段共聚物	Mn 第 1 嵌段（GPC）	PDI 第 1 嵌段（GPC）	Mn 第 2 嵌段（NMR）
1	P1	58k	1.89	15k
2	P2	45k	1.99	5k
3	P3	22k	1.36	1k
比較實例 1	P4	100k	1.04	5k
比較實例 2	P5	60k*	1.1*	4k*

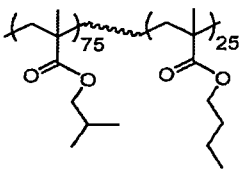
*由供應商報導之資料

光致抗蝕劑組合物製備

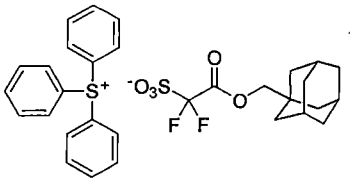
【0077】 混合 17.73 g 基質聚合物 A（15 重量%於 PGMEA 中）、16.312 g PAG A 溶液（1 重量%於異丁酸甲基-2-羥基酯中）、3.463 g PAG B 溶液（1 重量%於 PGMEA 中）、6.986 g PAG C 溶液（2 重量%於甲基-2-羥基異丁酸酯中）、4.185 g 三辛胺（於 PGMEA 中之 1 重量%溶液）、0.248 g 聚合物添加劑 A（於 PGMEA 中之 25 重量%溶液）、25.63 g PGMEA、9.69 gγ-丁內酯及 22.61 g 甲基-2-羥基異丁酸酯且藉由 0.2 μm Nylon 過濾器過濾以形成光致抗蝕劑組合物 PRC-1。



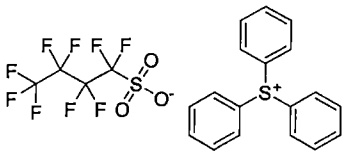
基質聚合物A



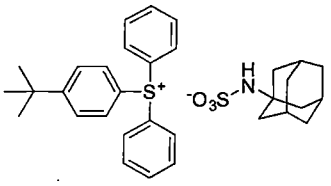
聚合物添加劑A



PAG A



PAG B



PAG C

圖案處理組合物（PTC）製備

【0078】 藉由在 2-庚酮中以形成 3 重量%溶液之量溶解如表 2 中所描述之嵌段共聚物來製備圖案處理組合物。組合物用 0.2 微米超高分子量聚乙烯（UPE）過濾器過濾。

表 2

實例	圖案處理組合物	聚合物	聚合物
4	PTC-1	P1	P(M1-交替-M2)-*b*-P(M4)
5	PTC-2	P2	P(M1-交替-M3)-*b*-P(M4)
6	PTC-3	P3	P(M1-交替-M6)-*b*-P(M4)
比較實例 3	PTC-4	P4	P(M1)-*b*-P(M5)
比較實例 4	PTC-5	P5	P(M7)-*b*-P(M4)

光微影處理及評估

線條-空間圖案之收縮

【0079】 提供具有雙層堆疊之八英吋矽晶圓，所述雙層堆疊包含 1350Å 有機底層上之 220 Å 含矽抗反射塗料（SiARC）層。在雙層堆疊上塗佈光致抗蝕劑組合物 PRC-1 且在 TEL CLEANTRACK™ LITHIUS™ i+塗佈器/顯影器上在 90℃下軟烘烤 60 秒，達到 1000 Å 之目標抗蝕劑厚度。對每個晶圓在多種劑量下使用 ASML 1100 掃描儀使光致抗蝕劑層曝光，所述掃描儀之數值孔徑（NA）為 0.75 且藉由包含線條/空間圖案之光罩進行 Dipole-35Y 發光，所述線條/空間圖案之間距為

150 nm。在 90℃下進行曝光後烘烤 60 秒，且使用乙酸正丁酯（nBA）顯影劑使光致抗蝕劑層顯影，以便跨越晶圓形成具有 150 nm 間距及各種關鍵尺寸（CD）之線條/空間圖案。藉由 SEM 觀測一個抗蝕劑圖案化晶圓作為未經進一步加工之對照物，且量測各線條之間之平均間隔（CD_i）。藉由在 TEL CLEAN TRACK™ LITHIUS™ i+塗佈器/顯影器上，在 1500 rpm 下旋塗來用表 3 中指定之各別圖案處理組合物外塗佈其他晶圓。圖案化晶圓在 100℃下軟烘烤 60 秒，且在旋塗器上用乙酸正丁酯沖洗。藉由 SEM 觀測所得圖案且在圖案之中間高度處量測各線條之間之平均間隔（CD_f）。計算圖案處理組合物之平均收縮量 ΔCD（$=CD_i-CD_f$）。亦藉由橫截面 SEM 影像觀測圖案中是否存在浮渣。浮渣及收縮量之結果展示於表 3 中。圖 3 提供圖案處理組合物 PTC-2 在圖案處理之前及之後之 CD 與曝光量之間的關係的代表曲線。發現在所有所量測之圖案處理組合物之量測範圍內，在各劑量下之收縮量（ΔCD）為實質上恆定的，表明每種組合物之低接近性偏差。還觀測到本發明之圖案處理配置品不引起浮渣，而比較性調配物引起浮渣。

接觸孔圖案之收縮

【0080】 提供在 1350 Å 有機底層上具有 220 Å 含矽抗反射塗料（SiARC）層之雙層堆疊之八英吋矽晶圓。在雙層堆疊上塗佈光致抗蝕劑組合物 PRC-1 且在 TEL CLEANTRACK™ LITHIUS™ i+塗佈器/顯影器上在 90℃下軟烘烤 60 秒，達到 1000 Å 之目標抗蝕劑厚度。對每個晶圓在多種劑量下使用 ASML 1100 掃描儀使光致抗蝕劑層曝光，所述掃描儀之數值孔

徑(NA)為 0.75 且藉由包含接觸孔圖案之光罩進行 Quadrapole 30 發光，所述接觸孔圖案之間距為 300 nm。在 90℃下進行曝光後烘烤 60 秒，且使用乙酸正丁酯（nBA）顯影劑使光致抗蝕劑層顯影，以便跨越晶圓形成具有 300 nm 間距及各種關鍵尺寸（CD）之接觸孔圖案。藉由 SEM 觀測一個抗蝕劑圖案化晶圓作為未經進一步加工之對照物，且在圖案之中間高度處量測平均接觸孔直徑(CD_i)。在 TEL CLEANTRACK™ LITHIUS™ i+塗佈器/顯影器上，藉由在 1500 rpm 下旋塗來用圖案處理組合物 PTC-3 外塗佈另一晶圓。圖案化晶圓在 100℃下軟烘烤 60 秒，且在旋塗器上用乙酸正丁酯沖洗。藉由 SEM 觀測所得圖案且在圖案之中間高度處量測平均接觸孔直徑（CD_f）。計算圖案處理組合物之平均收縮量 ΔCD(=CD_i-CD_f)。結果展示於表 3 中。在測試範圍內，在各劑量下之收縮量（ΔCD）為實質上恆定，表明 PTC-3 之低接近性偏差。基於藉由自上向下之 SEM 觀測，未發現浮渣。

表 3

實例	圖案處理組合物	嵌段共聚物	平均收縮量（ΔCD）	抗蝕劑圖案	浮渣
7	PTC-1	P1	20.8 nm	L/S	否
8	PTC-2	P2	21 nm	L/S	否
9	PTC-3	P3	8 nm	C/H	否*
比較實例 5	PTC-4	P4	26 nm	L/S	是
比較實例 6	PTC-5	P5	20.4 nm	L/S	是

L/S=線條/空間圖案；C/H=接觸孔圖案；*基於自上向下之 SEM 及 CH（基於橫截面 SEM 之其他浮渣測定）。

【符號說明】

【0081】

1：光致抗蝕劑圖案

2：基板

3：收縮組合物

3'：浮渣

100：基板

102：層

102'：圖案

104：光致抗蝕劑層

104'：抗蝕劑圖案

106：光掩模

112：圖案處理組合物層

112'：嵌段共聚物

申請專利範圍

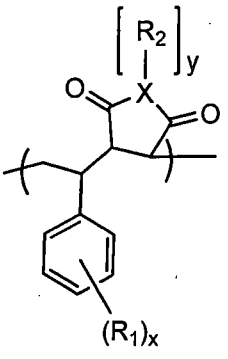
1. 一種嵌段共聚物，其包括：

   第一嵌段，其包括交替共聚物；及

   第二嵌段，其包括有包括氫受體之單元。

2. 如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中所述氫受體為選自胺、亞胺、二嗪、二唑、視情況經取代之吡啶及其組合之基團。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之嵌段共聚物，其中所述交替共聚物包括具有以下通式（I）之重複單元：



(I)

其中：R_1 獨立地選自鹵素、羥基、視情況經取代之 C1-10 烷基、C1-10 烷氧基、C1-10 羧基、視情況經取代之 C6-14 芳基及視情況經取代之 C6-14 芳氧基；R_2 選自氫、視情況經取代之 C1-10 烷基及視情況經取代之 C6-14 芳基；X 為氧或氮原子；x 為 0 至 5 之整數；且 y 為 0 或 1，限制條件為當 X 為氧原子時，y 為 0，且當 X 為氮原子時，y 為 1。

4. 如申請專利範圍第 3 項之嵌段共聚物，其中 X 為氮原子。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之嵌段共聚物，其中所述氫受體基團為胺或視情況經取代之吡啶基團。

6. 一種圖案處理組合物，其包括如申請專利範圍第 1 項至第

5項中任一項之嵌段共聚物及溶劑。

7. 如申請專利範圍第6項之圖案處理組合物，其中所述溶劑為有機溶劑。

8. 一種圖案處理方法，其包括：

(a) 提供基板，其在其表面上包括圖案化特徵；

(b) 將如申請專利範圍第6項或第7項之圖案處理組合物塗覆至所述圖案化特徵；及

(c) 自所述基板洗去殘餘圖案處理組合物，留下結合至所述圖案化特徵之所述嵌段共聚物部分。

9. 如申請專利範圍第8項之圖案處理方法，其中所述圖案化特徵為光致抗蝕劑圖案。

10. 如申請專利範圍第9項之圖案處理方法，其中藉由負色調顯影過程形成所述光致抗蝕劑圖案。

圖式

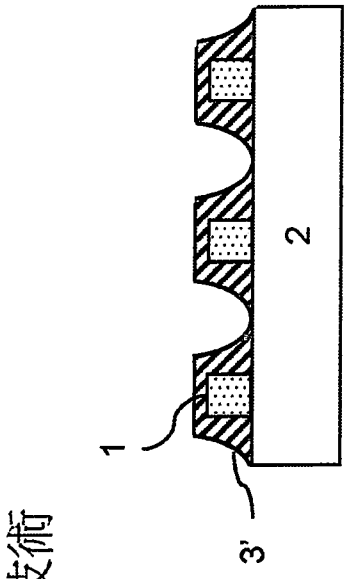


圖1B

圖1A

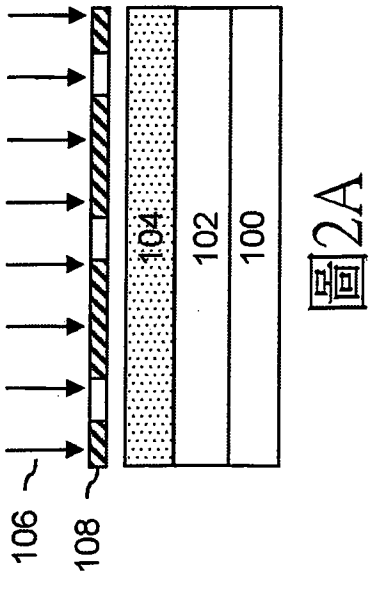


圖2A

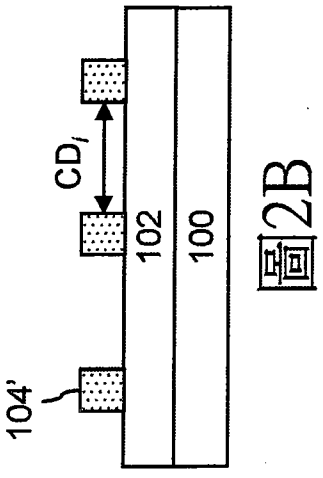


圖2B

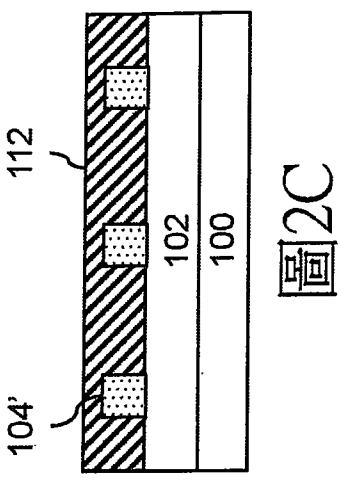


圖2C

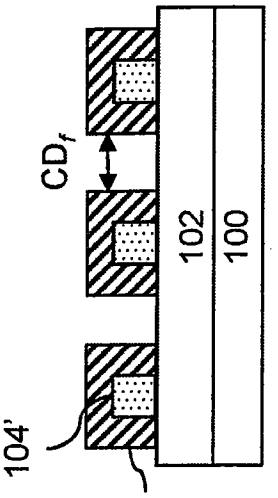


圖2D

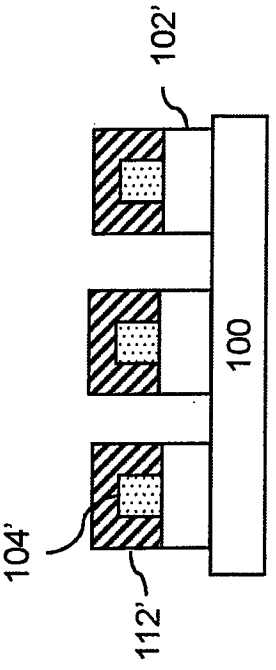


圖2E

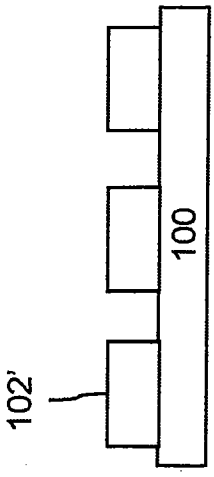


圖2F

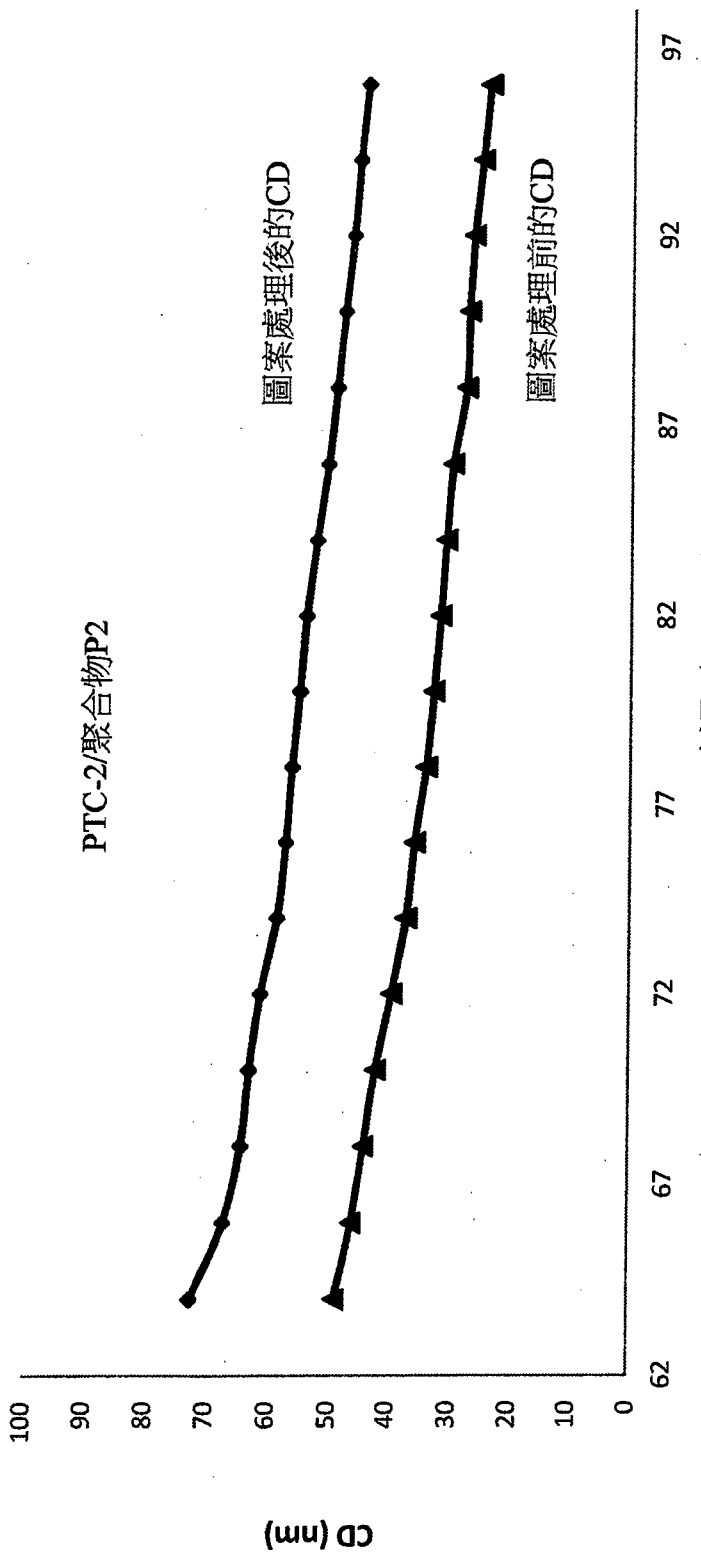

PTC-2/聚合物P2
圖案處理後的CD
圖案處理前的CD
CD (nm)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
62
67
72
77
82
87
92
97
劑量（mJ/cm²）

圖3