



(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 201809247 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：106120294

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 19 日

(51)Int. Cl.：

*C11D3/22 (2006.01)**C11D1/66 (2006.01)**B08B3/08 (2006.01)**G03F7/40 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2016/06/20

歐洲專利局

16001379.3

(71)申請人：A Z 電子材料盧森堡有限公司 (盧森堡) AZ ELECTRONIC MATERIALS
(LUXEMBOURG) S. A. R. L. (LU)

盧森堡

(72)發明人：山本和磨 YAMAMOTO, KAZUMA (JP)；松浦裕里子 MATSUURA, YURIKO
(JP)；八嶋友康 YASHIMA, TOMOYASU (JP)；長原達郎 NAGAHARA, TATSURO
(JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 32 頁

(54)名稱

清洗組成物、形成光阻圖案之方法及製造半導體裝置之方法

A RINSE COMPOSITION, A METHOD FOR FORMING RESIST PATTERNS AND A METHOD FOR
MAKING SEMICONDUCTOR DEVICES

(57)摘要

本發明係關於一種新型清洗組成物、使用該清洗組成物形成光阻圖案、及於光刻方法中使用該清洗組成物製造半導體裝置之方法。

The present invention relates to a new rinse composition, the forming of resist patterns using the rinse composition, and a semiconductor device manufacturing method using the rinse composition in a photolithography method.

發明摘要

※ 申請案號：106120294

※ 申請日：106/06/19

※IPC 分類：

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 1/66 (2006.01)

B08B 3/08 (2006.01)

G03F 7/40 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

清洗組成物、形成光阻圖案之方法及製造半導體裝置之方法

A RINSE COMPOSITION, A METHOD FOR FORMING RESIST PATTERNS AND A METHOD FOR MAKING SEMICONDUCTOR DEVICES

【中文】

本發明係關於一種新型清洗組成物、使用該清洗組成物形成光阻圖案、及於光刻方法中使用該清洗組成物製造半導體裝置之方法。

【英文】

The present invention relates to a new rinse composition, the forming of resist patterns using the rinse composition, and a semiconductor device manufacturing method using the rinse composition in a photolithography method.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【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)

清洗組成物、形成光阻圖案之方法及製造半導體裝置之方法

A RINSE COMPOSITION, A METHOD FOR FORMING RESIST PATTERNS AND A METHOD FOR MAKING SEMICONDUCTOR DEVICES

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種清洗組成物及使用該清洗組成物來形成光阻圖案之方法。本發明的一個具體實例係關於一種用於微影蝕刻之清洗組成物，其較佳且合適於使用在應用於半導體裝置、平板顯示器(FPD)諸如液晶顯示元件、濾色片等等之製造的感光性樹脂組成物之顯影後的清洗製程；及一種使用該清洗溶液來形成光阻圖案的方法。本發明的另一個具體實例係關於一種半導體製造方法，其包括一使用該清洗組成物之光阻圖案清洗製程。

【先前技術】

【0002】在諸如半導體積體電路例如大型積體電路(LSI)、平板顯示器(FPDs)的顯示面、電路基材、濾色片等等之製造的多種領域中，至此已使用光刻技術來進行精細加工。在光刻技術中，使用正或負型感光性樹脂組成物(光阻組成物)來形成光阻圖案。

【0003】在積體電路中，伴隨更大處理能力的較小元件，需要更精細的圖案。由於高表面張力，純水洗滌及不久之後乾燥可導致光阻圖案塌陷。防止圖案塌陷的方法之一為研究出具有低表面張力的清洗組成物。但是，增加表面張力，光阻圖案形狀特別是間距寬度對加至光阻圖案的應力具有影響。如 Namatsu 等人在 “Dimensional limitations of silicon nanolines resulting from pattern distortion due to surface tension of rinse water”，Appl. Phys. Lett. 1995(66) p2655-2657中所描述，圖案壁間之距離短將造成應力更大。及窄的圖案壁寬度也將造成應力更大。

【0004】專利公開 JP 2005-309260A 揭示出一種防止因清洗的光阻圖案塌陷之具有含氟界面活性劑的清洗組成物。專利公開 JP 2014-44298A 揭示出一種防止因清洗的光阻圖案塌陷之具有線性烷烴二醇的清洗組成物。

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】對更精細的圖案來說，其意謂著那些圖案將曝露至較嚴苛來自清洗乾燥的應力，因此，需要進一步發展出合適於精細圖案之清洗組成物。本發明家發現一種在本專利說明書中所描述的水基清洗組成物，其對例如在具有間距比20奈米窄的圖案中之窄間距光阻圖案清洗顯示出好的性能。在以上述清洗組成物清洗光阻圖案及乾燥其之後，可防止圖案塌陷及減少圖案缺陷。本發明亦提供一種包含清洗步驟以形成光阻圖案的方法；及

一種製造半導體裝置的方法。

定義

【0006】除非其它方面有描述，否則對本申請案之目的來說，在專利說明書及申請專利範圍中所使用的下列用語應該具有下列意義。

【0007】在本申請案中，除非其它方面有特別描述，否則單數之使用包括複數，及用字“一”、“一種”及“該”意謂著“至少一種”。再者，所使用的用語“包括”和其它形式諸如“包含”及“被包括”非為限制性。同樣地，除非其它方面有特別描述，否則用語諸如“要件(element)”或“組分(component)”包括包含一個單位的要件或組分及包含多於一個單位的要件或組分二者。如於本文中所使用，除非其它方面有指示出，否則連接詞“及”意欲具包容性及連接詞“或”不意欲具排他性。例如，措辭“或，任擇地”意欲具排他性。如於本文中所使用，用語“及/或”指為前述要件之任何組合，包括使用單一要件。

【0008】用語“約”或“大約”，當與可測量的數值變數連接使用時，其指為該變數之指示出的值及該變數的全部值，其係在所指示出的值之實驗誤差內(例如，在該平均的95%信賴界限內)或在所指示出的值之 ± 10 百分比內，無論那個較大。

【0009】如於本文中所使用，“ C_{x-y} ”、“ C_x-C_y ”及“ C_x ”標明出在分子中的碳原子數目。例如， C_{1-6} 烷基鏈指為具有在1至6個碳間之鏈的烷基鏈(例如，甲基、乙基

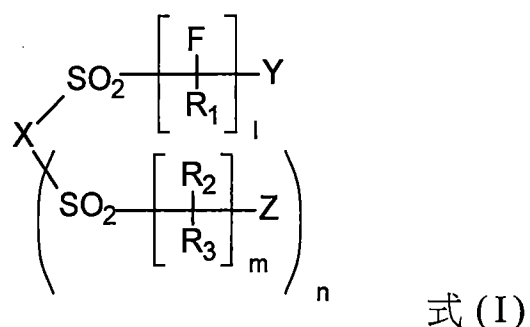
、丙基、丁基、戊基及己基)。

【0010】於本文中所使用的章節標題係用於組織化之目的及不欲解釋為所描述的主題之限制。在本申請案中所引用之全部文件或文件的部分包括但不限於專利、專利申請案、文章、書籍及專論，其全文藉此明確地以參考之方式併入本文用於任何目的。在該一或多篇所併入的文獻及類似資料之用語係以與在本申請案中之定義相矛盾的方式定義出該用語之事件中，以本申請案為準。

[解決課題之手段]

【0011】本發明的清洗組成物包含：

一由下列式(I)表示的界面活性劑、一C₂-C₁₆二醇衍生物及水；



其中X係氧、氮或碳；

R₁、R₂及R₃各自獨立地係氫、氟或C₁₋₅烷基；

Y係氫、氟或C₁₋₅烷基；

每個Z各自獨立地係氫、氟或C₁₋₅烷基；

或Y與Z合起來形成一單鍵；

l係1、2、3、4或5；

m係0、1、2、3、4或5；及

n係0、1或2。

及本發明之清洗組成物選擇性進一步包含至少一種選自於下列的額外組分：酸、鹼、除了由式(I)表示之界面活性劑外的界面活性劑及除了由式(II)表示之二醇衍生物外的有機溶劑。

及本發明之清洗組成物選擇性進一步包含至少一種選自於殺黴菌劑、抗微生物劑、防腐劑及抗黴菌劑的額外組分。

一種用以形成本發明之光阻圖案的方法，其包含：

- (1)在一基材上或在該基材之一或多層其它層上施加一感光性樹脂組成物，以製得一感光性樹脂組成物層；
- (2)曝光該感光性樹脂組成物層；
- (3)顯影該已曝光的感光性樹脂組成物層；及
- (4)以本發明的清洗組成物清洗該經顯影的層。

本發明之半導體裝置製造方法包括形成其光阻圖案的方法。

本發明之半導體裝置製造方法進一步包括使用所形成的光阻圖案作為遮罩來製造該基材之間隙。

發明效應

【0012】本發明之清洗組成物對窄間距光阻圖案清洗顯示出好的性能，及可防止圖案塌陷及圖案缺陷。伴隨著使用本發明之清洗組成物及其清洗方法，可改良在積體電路裝置(如像半導體)上形成光阻圖案及其製造之效率。

【圖式簡單說明】

【0013】

圖 1 顯示出光阻壁清洗的條件之圖式闡明。

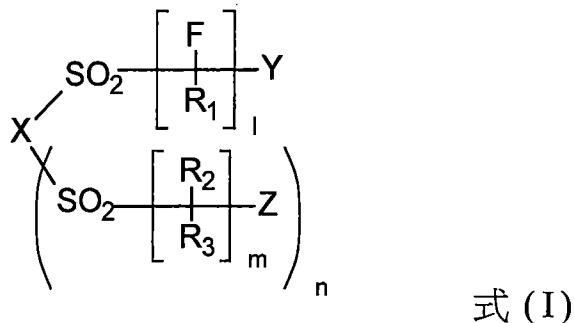
【實施方式】

【0014】要瞭解前述一般描述及下列詳細說明二者係闡明性及解釋用，及非作為所請求之標的之限制。

【0015】<清洗組成物>

本發明提供一種新型清洗組成物，其包含：

一由下列式(I)表示的界面活性劑、一C₂-C₁₆二醇衍生物及水；



其中X係氧、氮或碳；

R₁、R₂及R₃各自獨立地係氫、氟或C₁₋₅烷基；

Y係氫、氟或C₁₋₅烷基；

每個Z各自獨立地係氫、氟或C₁₋₅烷基；

或Y與Z合起來形成一單鍵；

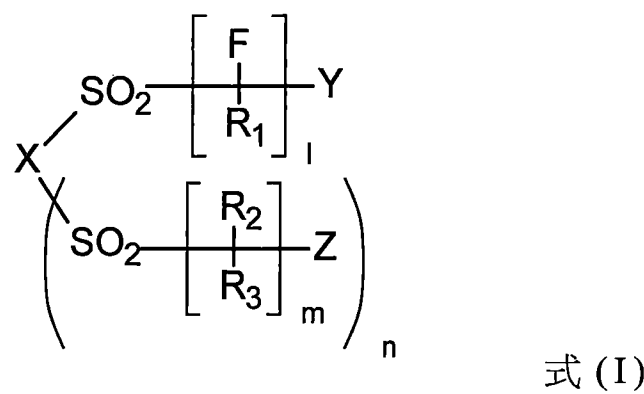
l係1、2、3、4或5；

m係0、1、2、3、4或5；及

n係0、1或2。

【0016】<界面活性劑>

下列描述出本發明之清洗組成物所包含的界面活性劑。



X係氧、氮或碳。較佳的是，X係氮或氧；更佳的是，X係氮。除非有特定定義，否則剩餘的鍵結係鍵結至氫。例如，當式(I)意謂著雙(1,1,2,2,3,3,3-七氟-1-丙烷磺基)鹽亞胺時，其可讀取為X係氮，n=1及氮的剩餘1個鍵結係鍵結至氫。

R₁、R₂及R₃各自獨立地係氫、氟或碳數係1至5的烷基。較佳的是，R₁、R₂及R₃各自獨立地係氫、氟、甲基、乙基、三級丁基或異丙基。更佳的是，R₁、R₂及R₃全部係氟。

Y係氫、氟或C₁₋₅烷基。較佳的是，Y係氫、氟、甲基、乙基、三級丁基、異丙基或鍵結至Z的單鍵。更佳的是，Y係氟或鍵結至Z的單鍵。

Z各自獨立地係氫、氟或C₁₋₅烷基。較佳的是，Z各自獨立地係氫、氟、甲基、乙基、三級丁基或異丙基。更佳的是，Z係氟。在一個具體實例中，Y與Z合起來形成一單鍵。

例如，當式(I)意謂著1,1,2,2,3,3-六氟丙烷-1,3-二磺基鹽亞胺時，其可讀取為n=1、l=2、m=1及Y與Z合起來形成一單鍵。

1係1、2、3、4或5；較佳為1係1、2、3或4；更佳為1係3或4。

m係0、1、2、3、4或5；較佳為m係1、2、3或4；更佳為m係3或4。

n係0、1或2；較佳為n係0或1；更佳為n係1。要了解的是，當X係O時，n係0或1。

本發明之清洗組成物可包含2或更多種彼此不同且各者係由式(I)表示的界面活性劑。例如，雙(1,1,2,2,3,3,3-七氟-1-丙烷磺基)鹽亞胺與雙(1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟-1-丁烷磺基)鹽亞胺之界面活性劑組合可合適於本發明。

本發明之清洗組成物所包含的界面活性劑之例示性實施例有雙(1,1,2,2,3,3,3-七氟-1-丙烷磺基)鹽亞胺、雙(1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟-1-丁烷磺基)鹽亞胺、1,1,2,2,3,3-六氟丙烷-1,3-二磺基鹽亞胺、雙(三氟甲烷磺基)鹽亞胺、九氟-1-丁烷磺鹽胺、九氟丁烷磺酸、雙(1,1,2,2,2-五氟乙烷磺基)鹽亞胺、及其混合物。

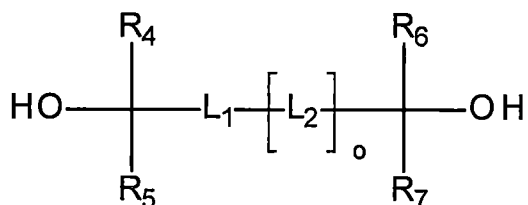
在本發明之清洗組成物中的界面活性劑可促進防止光阻圖案於清洗及乾燥後之圖案塌陷。不由理論界限，上述效應的一個理由為在本發明之界面活性劑與光阻壁間的低親和力可增加該清洗組成物於清洗乾燥製程時之接觸角。

相對於該清洗組成物的總質量，該清洗組成物之上述界面活性劑的含量比率較佳為0.01或較多至0.5質量%或較少，更佳為0.02或較多至0.2質量%或較少，進一步

較佳為 0.03 或較多至 0.1 質量 % 或較少。

【0017】< 二醇衍生物 >

下列描述出本發明之清洗組成物所包含的 C₂-C₁₆ 二醇衍生物。



式 (II)

R₄、R₅、R₆ 及 R₇ 各自獨立地係氫、氟或 C₁₋₅ 烷基。較佳的是，R₄、R₅、R₆ 及 R₇ 各自獨立地係氫、氟、甲基、乙基、三級丁基或異丙基。更佳的是，R₄、R₅、R₆ 及 R₇ 各自獨立地係氫、甲基或乙基。進一步較佳的是，R₄、R₅、R₆ 及 R₇ 各自獨立地係甲基或乙基。

L₁ 及 L₂ 各自獨立地係 C₁₋₅ 烷烴連結子、C₂₋₄ 烯烴連結子或 C₂₋₄ 炔烴連結子。較佳的烷烴連結子係 C₂ 或 C₄。較佳的烯烴連結子係 C₂。較佳的炔烴連結子係 C₂。

L₁ 及 L₂ 各自獨立地係未經取代或經氟、C₁₋₅ 烷基 (甲基、乙基、三級丁基或異丙基) 或烴基取代。較佳的是，L₁ 及 L₂ 係未經取代或經氟取代。

o 係 0、1 或 2，較佳為 o 係 0 或 1，更佳為 o 係 0。

當式 (II) 意謂著 2,4-己二炔-1,6-二醇時，其可讀取為 o=1、L₁ 及 L₂ 係乙炔連結子 (C₂ 炔烴連結子)。當式 (II) 意謂著 2,2,3,3-四氟-1,4-丁二醇時，其可讀取為 o=0；

L₁ 係氟乙烯連結子 (C₂ 烷烴連結子，經氟取代)。

本發明之清洗組成物可包含 2 或更多種彼此不同且

各者由式(II)表示的二醇衍生物。例如，3-己炔-2,5-二醇與2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇之二醇衍生物組合可合適於本發明。

本發明之清洗組成物所包含的二醇衍生物之例示性實施例有3-己炔-2,5-二醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、1,4-丁炔二醇、2,4-己二炔-1,6-二醇、1,4-丁二醇、2,2,3,3-四氟-1,4-丁二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇、順-1,4-二羟基-2-丁烯、及其混合物。

在本發明之清洗組成物中的二醇衍生物可促進光阻圖案在其清洗及乾燥後之缺陷減少。與具有1個羟基的小分子例如乙醇比較，該二醇衍生物可防止遷移進光阻壁中，其中該遷移可能造成光阻圖案熔化。

相對於該清洗組成物的總質量，該清洗組成物之上述二醇衍生物的含量比率較佳為0.01或較多至0.5質量%或較少，更佳為0.02或較多至0.2質量%或較少，進一步較佳為0.03或較多至0.1質量%或較少。

【0018】<水>

本發明之清洗組成物的水係用於此組成物之溶劑，其較佳為純水或去離子水。至於液體組分，水構成主要溶劑，然而此清洗組成物可包含其它液體組分。

相對於該清洗組成物的總質量，此清洗組成物之上述水的含量比率較佳為80.00或較多至99.98質量%或較少，更佳為90.00或較多至99.98質量%或較少，進一步較佳為95.00或較多至99.98質量%或較少。

【0019】<其它组分>

本發明之清洗組成物可進一步包含添加物，例如酸、鹼、有機溶劑、其它可溶於水的化合物或其混合物。

【0020】該酸或鹼可使用來調整製程液體的pH值或改良添加物組分之溶解度。該酸及鹼的實施例有羧酸、胺及銨化合物。這些包括脂肪酸、芳香族羧酸、一級胺、二級胺、三級胺及銨化合物，及這些化合物可未經取代或經取代基取代。更特別的是，該酸或鹼可係蟻酸、醋酸、丙酸、苯甲酸、酞酸、水楊酸、乳酸、蘋果酸、檸檬酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、延胡索酸、馬來酸、烏頭酸、戊二酸、己二酸、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三異丙醇胺、乙二胺、二伸乙基三胺、五伸乙基六胺、哌嗪(piperizine)、哌啶、嗎福啉、氫氧化四甲基銨、及其組合。相對於該清洗組成物的總量，所加入的較佳酸量係0.005質量%或較多至0.1質量%或較少(50ppm至1,000ppm)。相對於該清洗組成物的總量，所加入的較佳鹼量係0.01質量%或較多至0.3質量%或較少(100ppm至3,000ppm)。

【0021】在本發明的清洗組成物中，可使用除了水外之選擇性有機溶劑作為共溶劑。該有機溶劑具有調整該清洗組成物的表面張力之功能及可改良對光阻表面的潤溼能力。為了上述目的，可溶於水的有機溶劑較佳，例如，醇類，諸如甲醇、乙醇、異丙醇及三級丁醇；二醇類，諸如乙二醇及二甘醇；酮類，諸如丙酮及甲基乙基酮；酯類，諸如醋酸甲酯、醋酸乙酯及乳酸乙酯；二甲

基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、甲基賽珞蘇、賽珞蘇、丁基賽珞蘇、醋酸賽珞蘇、醋酸烷基賽珞蘇、丙二醇烷基醚、醋酸丙二醇烷基醚酯、丁基卡必醇、醋酸卡必醇酯、及四氫呋喃。

【0022】相對於該清洗組成物的總質量，該有機溶劑之較佳含量比率係5質量%或較少，更佳為1質量%或較少，進一步較佳為0.01或較多至0.3質量%或較少(100至3,000ppm)。在該清洗組成物中，太多有機溶劑會溶解或變性光阻圖案。本發明之清洗組成物的一個具體實例亦有0%有機溶劑。

【0023】至於其它可溶於水的化合物，它們亦可使用來改良添加物組分之溶解。例如，實施例有其它界面活性劑(與上述式(I)表示者不同之界面活性劑)。這些其它界面活性劑可係非離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、陰離子界面活性劑或兩性界面活性劑。在這些當中，非離子界面活性劑較佳。例如，由Nissin Chemical Industry Co., Ltd.製造的Surfynol®及由Adeka Corporation製造的Adeka®Pluronic係本發明之清洗組成物的候選物。相對於該清洗組成物的總質量，這些其它界面活性劑的量較佳為0.01質量%或較多至0.3質量%或較少(100ppm至3,000ppm)。

【0024】本發明之清洗組成物可選擇性包含抗微生物劑、抗菌劑、防腐劑及/或殺黴菌劑。這些化學物質係使用來防止在經過一段時間的清洗組成物中之細菌及黴菌繁殖。這些化學物質的實施例有醇類，諸如苯氧基乙醇

及異噻唑酮。Bestcide(NIPPON SODA CO., LTD.)係特別有效的抗微生物劑、抗菌劑及殺黴菌劑。在本清洗組成物中的這些化學物質質量較佳為0.0001質量%或較多至1質量%或較少(1ppm至10,000ppm)，更佳為0.001質量%或較多至0.1質量%或較少(10ppm至1,000ppm)。

【0025】本發明的清洗組成物可在該清洗組成物之組分溶解後使用過濾器進行過濾來移除雜質及/或不溶物。

【0026】<用以形成光阻圖案的方法>

下列解釋根據本發明之用以形成光阻圖案的方法。在本發明的圖案形成方法中之微影蝕刻步驟可係使用已知可以鹼性水溶液顯影之正型或負型感光性樹脂組成物來形成光阻圖案的任何一種方法。如於本文中所使用，當該樹脂組成物係描述為被施加至基材時，該樹脂組成物可直接施加在基材上，或在該基材與樹脂組成物層間可施加一或多層其它層。方法之一係如下列例示。

【0027】首先，使用已知的塗佈方法，將一感光性樹脂組成物施加在諸如矽晶圓或玻璃板之基材的表面上以形成一感光性樹脂組成物層，其中若需要的話，該基材表面已進行預加工。可在基材上形成一抗反射膜及晚後塗佈該感光性樹脂組成物層，或可在該感光性樹脂組成物層上形成該抗反射膜。可藉由形成該抗反射膜作為該感光性光阻組成物層之上或下層來改良該光阻圖案的截面形狀及該感光性光阻組成物的曝光極限。

【0028】可藉由在本發明的圖案形成方法中所使用之鹼性顯影劑進行顯影的已知正型或負型感光性樹脂組成

物之典型實施例有包含醌二疊氮光敏劑與可溶於鹼的樹脂之感光性樹脂組成物，一種化學放大型感光性樹脂組成物。自形成具有高解析度的精細光阻圖案之觀點來看，化學放大型感光性樹脂組成物較佳。

【0029】可使用在包含醌二疊氮光敏劑與可溶於鹼的樹脂之正型感光性樹脂組成物中的醌二疊氮化合物之實施例包括1,2-苯并醌二疊氮-4-磺酸、1,2-萘酚醌二疊氮-4-磺酸、1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸、及這些磺酸的酯或鹽胺。上述可溶於鹼的樹脂之實施例包括酚醛樹脂、聚乙烯基酚、聚乙烯醇、及丙烯酸或甲基丙烯酸之共聚物。至於酚醛清漆樹脂的較佳實施例，其有酚類，諸如酚、鄰-甲酚、間-甲酚、對-甲酚、二甲苯酚；及醛類，諸如甲醛、多聚甲醛。

【0030】可使用已知的化學放大型感光性樹脂組成物作為該化學放大型感光性樹脂組成物。至於該已知的化學放大型感光性樹脂組成物，例示出的有正型化學放大型感光性樹脂組成物，其包含一可藉由照射光化光或輻射產生酸的化合物(光酸產生劑)及一樹脂，其極性係藉由產生自該光酸產生劑的酸作用而增加，及結果，改變在曝光區域及未曝光區域中對顯影劑之溶解度；或負型化學放大型感光性樹脂組成物，其包含一鹼可溶的樹脂、一光酸產生劑及一交聯劑，其中該樹脂係藉由交聯劑，藉由產生自光酸產生劑的酸作用造成交聯，及結果，改變在曝光區域及未曝光區域中對顯影劑之溶解度。例如，化學放大型PHS丙烯酸酯水合物雜合EUV光阻較佳，

EIDEC 標準光阻 1(EUVL Infrastructure Development Center, Inc.)更佳。

【0031】再者，可在該化學放大型感光性樹脂組成物中選擇性使用酸可分解的溶解抑制化合物、染料、塑化劑、界面活性劑、光敏劑、有機鹼性化合物、及加速在顯影劑中的溶解度之化合物。

【0032】使用諸如離心塗佈機之適當塗佈設備及適當塗佈方法將該感光性樹脂組成物施加在諸如矽晶圓或玻璃板之基材上，若需要的話，在其上面提供一抗反射膜。然後，例如，在加熱板上預烘烤所施加的感光性樹脂組成物，及結果，移除在該感光性樹脂組成物中之溶劑而形成一光阻膜。當在加熱板上時，該預烘烤溫度可係70℃(攝氏(Celsius))至150℃，較佳為90℃至150℃，進行10秒至180秒，較佳為30秒至90秒；或當在無塵式烘箱中時，進行1分鐘至30分鐘。此條件可依所使用的設備及光阻組成物含量(樹脂、溶劑)而修改。該經預烘烤之光阻膜係使用已知的曝光技術，如需要透過預定的遮罩進行曝光，其中該曝光技術有諸如高壓汞燈、金屬鹵素燈、超高壓汞燈、KrF準分子雷射、ArF準分子雷射、EUV照射裝置、軟X射線照射裝置、電子繪圖設備等等。在曝光後烘烤(PEB)後，以顯影劑將其顯影。

【0033】至於顯影方法，於此可採用任何方法，例如，槳式顯影方法等等。至於顯影劑，較佳的實施例有鹼性顯影劑，例示出的有氫氧化鈉、氫氧化四甲基銨(TMH)及其類似物之水或水性溶液。在顯影後，可以本發明的

清洗組成物清洗(淨化)所形成的光阻圖案。

【0034】在本發明之光阻圖案形成方法中，該清洗組成物與光阻圖案的接觸時間(加工時間)較佳為一秒或較短。熟習該項技術者將了解可根據欲使用的條件來選擇該加工溫度。再者，可使用任何合適讓該清洗組成物與光阻圖案接觸的方法。其實施例有將光阻基材沈浸在清洗組成物中之方法及將清洗組成物滴到旋轉的光阻基材上之方法。

【0035】在本光阻圖案形成方法中，可在以本發明之清洗組成物處理前及/或在以本清洗組成物處理後進行清潔處理。進行前者清潔處理來清潔黏附至光阻圖案的顯影劑，及進行後者清潔處理來清潔所使用的清洗組成物。以本發明之清洗組成物清洗處理的方法可係任何已知的方法。例如，可進行將光阻基材沈浸在清洗組成物中或將清洗組成物滴到旋轉的光阻基材上。這些方法可各別地或組合著使用。在一個具體實例中，可以純水進行該清潔處理。

在另一個具體實例中，可以另一種與純水及本發明之清洗組成物不同的清洗組成物進行該清潔處理，及其可在本清洗組成物處理前或後使用。以本清洗組成物進行最後清洗步驟較佳。

【0036】對乾燥清洗組成物來說，可使用旋轉乾燥、在減壓下蒸發、空氣乾燥、加熱基材及其組合。旋轉乾燥本發明之清洗組成物較佳。

【0037】本發明之光阻圖案形成方法具有較少的圖案

塌陷邊緣、缺陷及LWR問題，及特別是，其可有效地改良在具有高縱深比率之精細光阻圖案中的圖案塌陷及熔化。於此，縱深比率係定義為光阻圖案的高度對光阻圖案的寬度之比率。本發明之光阻圖案形成方法較佳包括一形成精細的光阻圖案之微影蝕刻步驟，也就是說，包括使用來自KrF準分子雷射、ArF準分子雷射、EUV、X射線、電子束或其類似物作為250奈米或較短的曝光波長之曝光光源進行曝光之微影蝕刻步驟。在藉由極紫外線(EUV，較佳為波長10~20奈米，更佳為波長12~14奈米)曝光化學放大型感光性樹脂組成物來形成極精細圖案時，自防止圖案熔化、防止圖案塌陷、改良塌陷極限臨界尺寸及其類似狀況的觀點來看，可較佳使用一使用本發明之清洗組成物的微影蝕刻。

【0038】藉由本發明之方法形成的光阻圖案可使用於例如用於蝕刻、電鍍、離子擴散處理及染色加工之光阻。如需要，在加工後剝除光阻膜。

【0039】<製造半導體裝置的方法>

可在本發明的半導體製造方法中使用上述揭示出之用以形成光阻圖案的方法。可使用由本發明淨化及形成的光阻圖案作為蝕刻遮罩來圖形化該基材或在該基材上之一或多層其它層。可進行進一步已知的加工及電路形成來製得半導體裝置。

【0040】<在乾燥清洗組成物期間於光阻壁上之應力>

如由Namatsu等人在Appl. Phys. Lett. 1995(66) p2655-2657中描述及在圖1中圖式地描出，可藉由下式描

述出於清洗乾燥期間對光阻壁之應力。

$$\sigma_{\max} = 6\gamma \cos \theta / D \times (H/W)^2$$

$\sigma_{\max}$ ：對光阻的最大應力， γ ：清洗的表面張力

θ ：接觸角， D ：在壁間之距離

H ：壁高度， W ：壁寬度

那些長度可藉由已知方法測量，例如，SEM照片。

如可自上述式看見，短的 D 或短的 W 造成更大應力。在本專利說明書中，“間距尺寸”意謂著一連串 W 及 D 光阻圖案單元的一個單元，如在圖1中描述。

其意謂著所需要的光阻圖案愈精細(間距尺寸愈窄)，該光阻圖案所具有的應力愈大。對此嚴格的條件來說，需要對清洗組成物有更多改良。

【0041】在積體電路中，電路圖案採用複雜的壁及溝槽結構。最精細的間距尺寸光阻圖案將具有最嚴苛的條件。

對本發明之清洗組成物的有效製造來說，在整個電路單元上的光阻圖案之最精細的光阻圖案間距尺寸可係20奈米或較窄。在晚後製程中，對一個半導體裝置製得“整個電路單元”。用語“最精細的間距尺寸”意謂著在整個電路單元上的二個平行光阻壁間之最短長度。

在專利公開JP 2005-309260A及JP 2014-44298A中所描述的已知清洗組成物無法足夠地達成防止圖案塌陷。使用本發明的清洗組成物在整個電路單元上之最精細的光阻圖案間距尺寸較佳為10奈米或較大至20奈米或較小，更佳為12奈米或較大至19奈米或較小，進一步較佳為

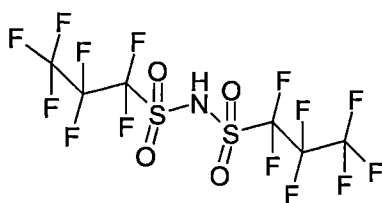
14奈米或較大至18奈米或較小。

【0042】現在將參照本揭示的更特定具體實例及對此具體實例提供支持之實驗結果。但是，申請人陳述下列揭示係僅用於闡明目的及不想要以任何方式限制所請求之標的之範圍。

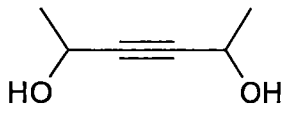
【0043】<實施例1>

爲了評估防止圖案塌陷性能，進行下列程序。

藉由1,1,1,3,3,3-六甲基二矽氮烷(HMDS)在90℃(攝氏)下處理矽晶圓(SUMCO, 12英吋)表面60秒。將化學放大型PHS丙烯酸酯水合物雜合EUV光阻旋轉塗佈在矽晶圓上，及110℃軟烘烤60秒以形成50奈米厚的光阻膜。在EUV曝光設備(High NA Small Field Exposure Tool, NA=0.51, 四極)中，經由20奈米尺寸(線條：間隔=1：1)遮罩，讓該在晶圓上之光阻膜曝露至具有不同曝光劑量的光。在110℃下進行晶圓曝光後烘烤(PEB)60秒。及使用2.38%氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液對該光阻膜進行槳式顯影(paddle-developed)30秒。將清洗水傾入在晶圓上的顯影劑槳中，連續傾倒其同時轉動該晶圓以便讓該清洗水置換該顯影劑，及在水槳狀態下停止晶圓轉動。隨後，將清洗組成物引進該水槳中，其中該清洗組成物係在水(去離子水)中500ppm下列描述的化學結構之F1界面活性劑與500ppm下列描述的A1二醇衍生物；及高速旋轉晶圓以將其乾燥。



F1：雙(1,1,2,2,3,3,3-七氟-1-丙烷磺基)鹽亞胺



A1：3-己炔-2,5-二醇

取得 0.5 微米 x 0.5 微米的光阻圖案 SEM 照片。該光阻圖案之間距尺寸係大約 20 奈米。

使用 CG4000 (Hitachi High-Technologies Corp.) 來評估防止圖案塌陷性能。如下描述出評估準則。

- A：未觀察到圖案塌陷。
- B：觀察到圖案塌陷。

【0044】為了缺陷評估，進行下列程序。

將化學放大型 PHS 丙烯酸酯水合物雜合 EUV 光阻旋轉塗佈在矽晶圓 (SUMCO, 12 英吋) 上，及 110℃ 軟烘烤 60 秒以形成 50 奈米厚的光阻膜。使用 2.38% 氫氧化四甲基銨 (TMAH) 水溶液而槳式顯影該光阻膜 30 秒。將清洗水傾入在晶圓上的顯影劑漿中，連續傾倒其同時轉動晶圓以方便讓該清洗水置換該顯影劑，及在水漿狀態下停止晶圓轉動。隨後，引進上述清洗組成物 (在水中的 500ppm F1 界面活性劑及 500ppm A1) 及高速旋轉晶圓以將其乾燥。

【0045】使用晶圓表面檢驗設備 LS9110 (Hitachi High-Technologies Corp.) 評估光阻圖案缺陷。如下描述評估準則。

A: 缺陷數目係藉由與上述相同的程序除了未進行使用該清洗組成物之清洗步驟外所產生的光阻圖案數目之50%或較少。

B: 缺陷數目係多於藉由與上述相同的程序除了未進行使用該清洗組成物之清洗步驟外所產生的光阻圖案數目之50%。

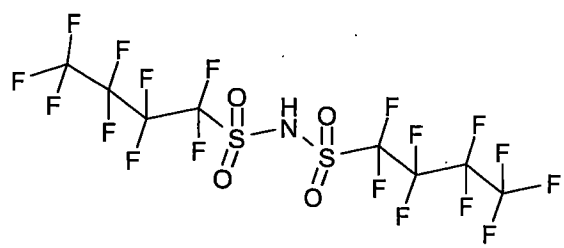
【0046】 <實施例2至21。比較例1至6>

進行與上述實施例1相同的程序在矽晶圓上製備光阻圖案，其限制條件為如下列表1所描述般改變實施例1之清洗組成物。進行相同評估。結果描述在下列表1中。

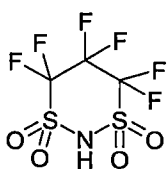
表 1.

	界面活性劑(量, ppm)	二醇衍生物(量, ppm)	圖案塌陷	缺陷
實施例 1	F1 (500)	A1 (500)	A	A
實施例 2	F2 (500)	A1 (500)	A	A
實施例 3	F3 (500)	A1 (500)	A	A
實施例 4	F4 (500)	A1 (500)	A	A
實施例 5	F5 (500)	A1 (500)	A	A
實施例 6	F6 (500)	A1 (500)	A	A
實施例 7	F1 (500)	A2 (500)	A	A
實施例 8	F2 (500)	A3 (500)	A	A
實施例 9	F1 (500)	A1 (500)	A	A
實施例 10	F1 (500)	A4 (500)	A	A
實施例 11	F1 (500)	A5 (500)	A	A
實施例 12	F1 (500)	A6 (500)	A	A
實施例 13	F1 (500)	A7 (500)	A	A
實施例 14	F1 (500)	A8 (500)	A	A
實施例 15	F1 (500)	A9 (500)	A	A
實施例 16	F1 (200)	A7 (500)	A	A
實施例 17	F1 (1000)	A7 (500)	A	A
實施例 18	F1 (2000)	A7 (500)	A	A
實施例 19	F1 (500)	A1 (200)	A	A
實施例 20	F1 (500)	A1 (1000)	A	A
實施例 21	F1 (500)	A1 (2000)	A	A
比較例 1	F1 (500)	-	A	B
比較例 2	-	A1 (500)	B	A
比較例 3	F1 (500)	A10 (500)	B	B
比較例 4	F1 (500)	A11 (500)	B	B
比較例 5	F1 (500)	A12 (500)	B	B
比較例 6	F7 (500)	A1 (500)	B	A

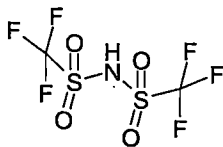
在上表中的 “Comp. ex.” 意謂著 “比較例”。



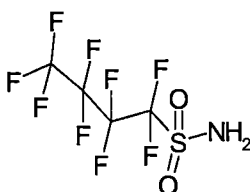
F2：雙(1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟-1-丁烷磺基)醯亞胺



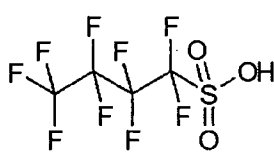
F3：1,1,2,2,3,3-六氟丙烷-1,3-二磺基醯亞胺



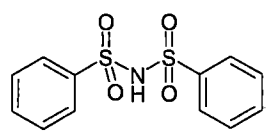
F4：雙(三氟甲烷磺基)醯亞胺



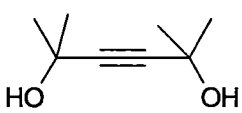
F5：九氟-1-丁烷磺醯胺



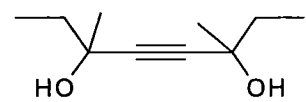
F6：九氟丁烷磺酸



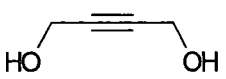
(比較用)F7：二苯磺醯亞胺



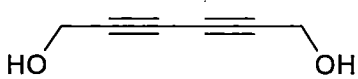
A2：2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇



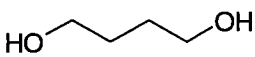
A3：3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇



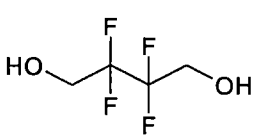
A4：1,4-丁炔二醇



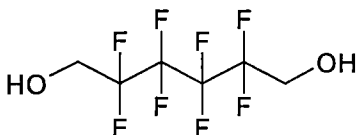
A5：2,4-己二炔-1,6-二醇



A6：1,4-丁二醇



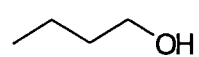
A7：2,2,3,3-四氟-1,4-丁二醇



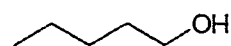
A8：2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇



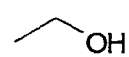
A9：順-2-丁烯-1,4-二醇



(比較用)A10：1-丁醇



(比較用)A11：1-己醇



(比較用)A12：乙醇

【0047】<實施例 22>

如下列描述般製備多種間距尺寸的光阻圖案。除了曝光遮罩尺寸自24奈米改變至15奈米(每個線條：間隔比

率係1：1)外，進行與上述實施例1之防止圖案塌陷性能評估相同的程序在矽晶圓上製備光阻圖案。在每片矽晶圓上獲得間距尺寸大約24、23、22、21、20、19、18、17、16及15奈米的光阻圖案。

取得0.5微米x0.5微米的光阻圖案SEM照片。

因為當間距尺寸較窄時，在乾燥清洗組成物期間對光阻圖案壁所施加的應力更大，藉由CG4000(Hitachi High-Technologies Corp.)自較寬間距尺寸的光阻圖案至較窄者依序進行圖案塌陷評估。當在一個間距寬度的光阻圖案中觀察到一個圖案塌陷時，不評估較窄間距尺寸的光阻圖案，因為其具有更嚴苛的條件。

在實施例22中，於18奈米間距尺寸的光阻圖案中觀察到圖案塌陷，所以不評估17至15間距尺寸的光阻圖案。

【0048】 <實施例23。比較例7及8。>

除了如下列表2所描述般改變實施例21之清洗組成物外，進行與上述實施例21相同的程序在矽晶圓上製備光阻圖案。對實施例21進行相同評估。結果描述在下列表2中。

表 2.

	界面活性劑(量，ppm)	二醇衍生物(量，ppm)	觀察到圖案塌陷的寬度(奈米)
實施例 22	F1 (500)	A1 (500)	18
實施例 23	F1 (1000)	A1 (500)	16
比較例 7	F1 (500)	-	19
比較例 8	-	A1 (500)	21

在上述表中的“Comp. ex.” 意謂著“比較例”。

在較精細的光阻圖案中，本發明之清洗組成物顯示出較好的性能，例如，防止圖案塌陷性質。

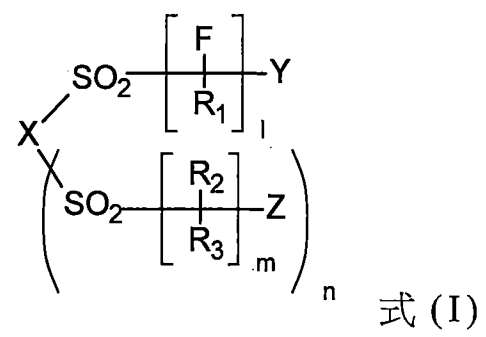
【符號說明】

【0049】

θ	接觸角
D	在壁間之距離
H	壁高度
W	壁寬度

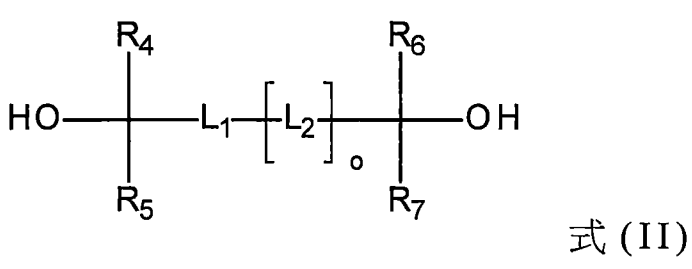
申請專利範圍

1. 一種清洗組成物，其包含一由下列式(I)表示的界面活性劑、一 C₂-C₁₆ 二醇衍生物及水；



其中 X 係氧、氮或碳；
R₁、R₂ 及 R₃ 各自獨立地係氫、氟或 C₁₋₅ 烷基；
Y 係氫、氟或 C₁₋₅ 烷基；
每個 Z 各自獨立地係氫、氟或 C₁₋₅ 烷基；
或 Y 與 Z 合起來形成一單鍵；
l 係 1、2、3、4 或 5；
m 係 0、1、2、3、4 或 5；及
n 係 0、1 或 2。

2. 如請求項 1 之清洗組成物，其中該二醇衍生物係由下列式(II)表示：



其中 R₄、R₅、R₆ 及 R₇ 各自獨立地係氫、氟或 C₁₋₅ 烷基；
L₁ 及 L₂ 各自獨立地係 C₁₋₅ 烷烴連結子、C₂₋₄ 烯烴連

結子或 C_{2-4} 炔烴連結子；

L_1 及 L_2 各自獨立地係未經取代或經氟、 C_{1-5} 烷基或
烴基取代；及

n 係 0、1 或 2。

3. 如請求項 1 或 2 之清洗組成物，其中該由式 (I) 表示的界面活性劑在該清洗組成物中之含量比率係 0.01 質量%以上至 0.5 質量%以下。
4. 如請求項 1 至 3 中至少一項的清洗組成物，其中該二醇衍生物在該清洗組成物中之含量比率係 0.01 質量%以上至 0.5 質量%以下。
5. 如請求項 1 至 4 中至少一項的清洗組成物，其中該清洗組成物進一步包含至少一種選自於下列的額外組分：
酸、鹼、除了由式 (I) 表示之界面活性劑外的界面活性劑、及除了由式 (II) 表示的二醇衍生物外之有機溶劑。
6. 如請求項 1 至 5 中至少一項的清洗組成物，其中該清洗組成物進一步包含至少一種選自於殺黴菌劑、抗微生物劑、防腐劑及抗黴菌劑的額外組分。
7. 如請求項 1 至 6 中至少一項的清洗組成物，其中該由式 (I) 表示的界面活性劑係雙(1,1,2,2,3,3,3-七氟-1-丙烷磺基)鹽亞胺、雙(1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟-1-丁烷磺基)鹽亞胺、1,1,2,2,3,3-六氟丙烷-1,3-二磺基鹽亞胺、雙(三氟甲烷磺基)鹽亞胺、九氟-1-丁烷磺鹽胺、九氟丁烷磺酸、雙(1,1,2,2,2-五氟乙烷磺基)鹽亞胺、或其混合物；及

該由式 (II) 表示的二醇衍生物係 3-己炔-2,5-二醇

、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、1,4-丁炔二醇、2,4-己二炔-1,6-二醇、1,4-丁二醇、2,2,3,3-四氟-1,4-丁二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇、順-1,4-二羥基-2-丁烯、或其混合物。

8.一種用以形成光阻圖案的方法，其包含；

(1)在一基材上或在該基材之一或多層其它層上施加一感光性樹脂組成物，以製得一感光性樹脂組成物層；

(2)曝光該感光性樹脂組成物層；

(3)顯影該已曝光之感光性樹脂組成物層；及

(4)使用如請求項1至7中至少一項的清洗組成物，清洗該已顯影之層。

9.如請求項8之用以形成光阻圖案的方法，其中該感光性樹脂組成物係一種化學放大型感光性樹脂組成物及該曝光係以極紫外光輻射進行曝光。

10.如請求項8或9之用以形成光阻圖案的方法，其中在整個電路單元上的光阻圖案之最精細間距尺寸係10奈米以上至20奈米以下。

11.一種半導體裝置製造方法，其包含形成如請求項8至10中至少一項之光阻圖案的方法。

12.如請求項11之半導體裝置製造方法，更包含：

使用所形成的光阻圖案作為遮罩，製得該基材的間隙。

圖式

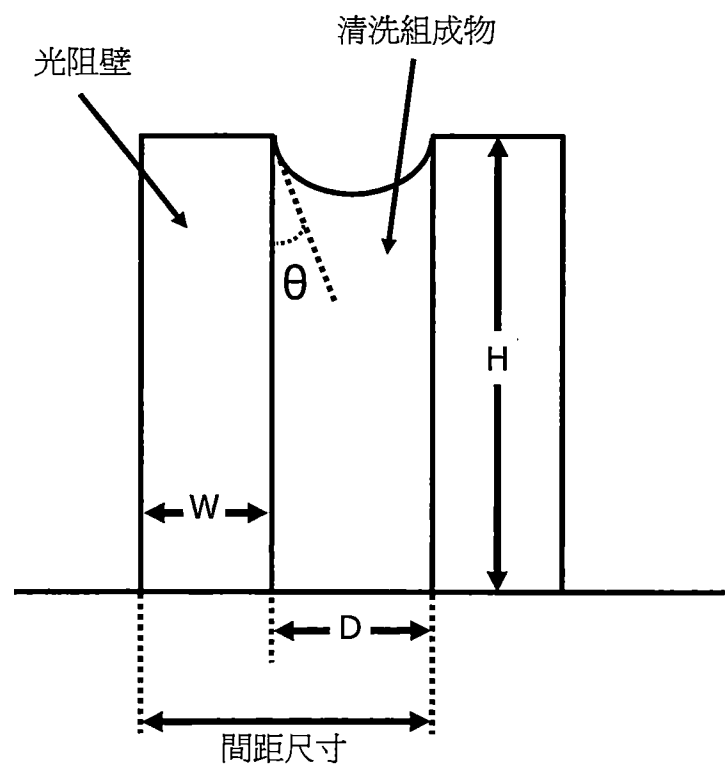


圖1