



(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 I606099 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：105117280

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 01 日

(51)Int. Cl. : C09D153/00 (2006.01)

G03F7/40 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2015/06/03 美國

62/170,538

(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)；李明琦 LI, MINGQI (US)；珍恩 維保 JAIN, VIPUL (US)；朴 鍾根 PARK, JONG KEUN (US)；胡斯塔德 飛利浦 D HUSTAD, PHILLIP D. (US)；成 鎮旭 SUNG, JIN WUK (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201410774A

CN 1652023A

CN 102272675A

CN 103221487A

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：8 共 54 頁

(54)名稱

圖案處理方法

PATTERN TREATMENT METHODS

(57)摘要

本發明係關於圖案處理方法，其包括：(a)提供半導體基板，其在其表面上包括圖案化特徵；(b)向所述圖案化特徵施用圖案處理組合物，其中所述圖案處理組合物包括嵌段共聚物及溶劑，其中所述嵌段共聚物包括第一嵌段及第二嵌段，其中所述第一嵌段包括由第一單體形成之單元，所述第一單體包括烯系不飽和可聚合基團及氫受體基團，其中所述氫受體基團為含氮基團，且所述第二嵌段包括由第二單體形成之單元，所述第二單體包括烯系不飽和可聚合基團及環狀脂族基團；以及(c)將殘餘圖案處理組合物自基板洗去，留下結合於所述圖案化特徵之嵌段共聚物部分。所述方法尤其適用於製造提供高解析度圖案之半導體裝置。

Pattern treatment methods comprise: (a) providing a semiconductor substrate comprising a patterned feature on a surface thereof; (b) applying a pattern treatment composition to the patterned feature, wherein the pattern treatment composition comprises a block copolymer and a solvent, wherein the block copolymer comprises a first block and a second block, wherein the first block comprises a unit formed from a first monomer comprising an ethylenically unsaturated polymerizable group and a hydrogen acceptor group, wherein the hydrogen acceptor group is a nitrogen-containing group, and the second block comprises a unit formed from a second monomer comprising an ethylenically unsaturated polymerizable group and a cyclic aliphatic group; and (c) rinsing residual pattern treatment composition from the substrate, leaving a portion

of the block copolymer bonded to the patterned feature. The methods find particular applicability in the manufacture of semiconductor devices for providing high resolution patterns.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 100 . . . 基板
- 102 . . . 蝕刻層
- 104 . . . 光阻層
- 106 . . . 圖案化光遮罩

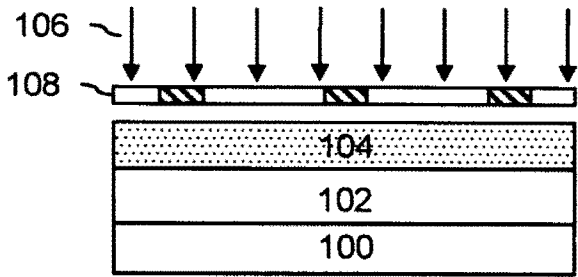


圖1A

發明摘要

※ 申請案號：105117280

※ 申請日：105/06/01

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

【發明名稱】(中文/英文)

圖案處理方法

PATTERN TREATMENT METHODS

【中文】

本發明係關於圖案處理方法，其包括：(a) 提供半導體基板，其在其表面上包括圖案化特徵；(b) 向所述圖案化特徵施用圖案處理組合物，其中所述圖案處理組合物包括嵌段共聚物及溶劑，其中所述嵌段共聚物包括第一嵌段及第二嵌段，其中所述第一嵌段包括由第一單體形成之單元，所述第一單體包括烯系不飽和可聚合基團及氫受體基團，其中所述氫受體基團為含氮基團，且所述第二嵌段包括由第二單體形成之單元，所述第二單體包括烯系不飽和可聚合基團及環狀脂族基團；以及(c) 將殘餘圖案處理組合物自基板洗去，留下結合於所述圖案化特徵之嵌段共聚物部分。所述方法尤其適用於製造提供高解析度圖案之半導體裝置。

【英文】

Pattern treatment methods comprise: (a) providing a semiconductor substrate comprising a patterned feature on a surface thereof; (b) applying a pattern treatment composition to the patterned feature, wherein the pattern treatment composition comprises a block copolymer and a solvent, wherein the block copolymer comprises a first block and a second block, wherein the first block comprises a unit formed from a first monomer comprising an ethylenically

unsaturated polymerizable group and a hydrogen acceptor group, wherein the hydrogen acceptor group is a nitrogen-containing group, and the second block comprises a unit formed from a second monomer comprising an ethylenically unsaturated polymerizable group and a cyclic aliphatic group; and (c) rinsing residual pattern treatment composition from the substrate, leaving a portion of the block copolymer bonded to the patterned feature. The methods find particular applicability in the manufacture of semiconductor devices for providing high resolution patterns.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1A）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100：基板

102：蝕刻層

104：光阻層

106：圖案化光遮罩

【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)

圖案處理方法

PATTERN TREATMENT 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，本發明係關於用於處理圖案之方法及組合物。所述方法及組合物發現在用於形成精細圖案之負型顯影收縮製程中製造半導體裝置之特定用途。

【先前技術】

【0002】 在半導體製造業中，使用光阻材料將圖案轉移至安置在半導體基板上之一或多個底層，諸如金屬、半導體及介電層，以及所述基板本身。為了提高半導體裝置之集成密度及允許形成尺寸在奈米範圍內之結構，已開發且繼續開發具有高解析度能力之光阻及光微影處理工具。

【0003】 正型化學放大光阻習知地用於使用正型顯影(PTD)方法之高解析度處理。在PTD方法中，光阻層之曝光區域可溶於顯影劑溶液(通常水性鹼性顯影劑)中，且自基板表面移除，而不溶於顯影劑之未曝光區在顯影之後保留以形成正像。為了改良光微影效能，已開發浸沒光微影工具以有效地提高成像裝置，例如具有KrF或ArF光源之掃描儀之鏡頭之數值孔徑(NA)。此藉由在成像裝置之最後一個表面與半導體晶片之上表面之間使用相對高折射率流體(亦即浸沒流體)實現。

【0004】 自材料及處理觀點已作出大量努力使實際解析度延伸超過正型顯影實現之解析度。一個此類實例為負型顯影（NTD）方法。NTD 方法藉由利用使用亮場遮罩印刷臨界暗場層獲得之優良成像品質而允許相比於標準正型成像改良之解析度及製程窗口。NTD 抗蝕劑通常採用具有酸不穩定（在本文中亦稱為酸可裂解）基團及光酸產生劑之樹脂。暴露於光化輻射使得光酸產生劑形成酸，其在曝光後烘烤期間導致酸不穩定基團裂解，在曝光區域中產生極性開關。因此，在抗蝕劑之曝光區域與未曝光區域之間產生可溶性特徵之差異，使得抗蝕劑之未曝光區域可藉由有機溶劑顯影劑移除，留下由不溶性曝光區域產生之圖案。

【0005】 為了進一步將解析能力延伸至藉由標準抗蝕圖案化技術通常獲得之彼等之外，已提出各種用於圖案收縮之方法。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、酸擴散抗蝕生長、熱流動及聚合物摻合物自組裝。

【0006】 CVD 輔助收縮方法（參見 K. Oyama 等人，「朝向 22 nm 節點之強化光阻收縮方法技術（The enhanced photoresist shrink process technique toward 22nm node）」《國際光學工程學會會刊 7972（*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、刻線/間隔或溝槽圖案之光阻圖案上方形成之 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，進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，提高方法之複雜度且就方法通量而言不利。

【0007】 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 PTD 產生之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, 進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), 其中視鄰近抗蝕圖案之密度 (其之間的距離) 而定, 抗蝕圖案上之交聯層跨越模具表面不均勻地生長。因此, 基於圖案密度, 模具上相同特徵之「收縮」程度可能變化。此可能對於欲成為相同裝置之裝置導致跨越模具之圖案化缺陷及電特徵變化。

【0008】 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 V (Alternative Lithographic Technologies V), 86801M (2013)) 係關於在光阻圖案上塗佈含有親水性及疏水性聚合物之不可混溶摻合物之組合物。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移除，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效應。由於收縮比由兩種聚合物之體積比決定，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。

【0009】 此項技術中持續需要解決與現有技術水平有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圖案處理方法及圖案處理組合物。

【發明內容】

【0010】 根據本發明之第一態樣，提供組合物。所述組合物包括嵌段共聚物及有機溶劑，其中所述嵌段共聚物包括第一嵌段及第二嵌段。所述第一嵌段包括第一單元，所述第一單元包括氫受體基團，其中所述氫受體基團為含氮基團，且所述第二嵌段包括第二單元，所述第二單元包括環狀脂族部分。

【0011】 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) 提供半導體基板，其在表面上包括圖案化特徵；(b) 向圖案化特徵施用圖案處理組合物，其中所述圖案處理組合物包括嵌段共聚物及溶劑，其中所述嵌段共聚物包括第一嵌段及第二嵌段，其中所述第一嵌段包括由第一單體形成之單元，所述第一單體包括烯系不飽和可聚合基團及氫受體基團，其中氫受體基團為含氮基團，且第二嵌段包括由第二單體形成之單元，所述第二單體包括烯系不飽和可聚合基團及環狀脂族基團；以及(c) 將殘餘圖案處理組合物自基板洗去，留下結合於圖案化特徵之嵌段共聚物部分。

【0012】亦提供由本文中所描述之方法形成之圖案處理組合物、塗佈之基板及電子裝置。本發明尤其適用於製造提供高解析度圖案之半導體裝置。

【0013】本文中所使用之術語僅出於描述特定實施例之目的，且不欲限制本發明。除非上下文另作明確指示，否則如本文所使用，單數形式「一 (a/an)」及「所述 (the)」欲包含單數形式及複數形式。如聚合物結構中所用之縮寫「*b*」及「*r*」分別指嵌段聚合物及隨機聚合物。

【圖式簡單說明】

【0014】將參考以下附圖描述本發明，其中相同參考標號指示相同特徵，且其中：

圖 1A-F 為用於根據本發明之圖案處理方法之製程流程；
及

圖 2-8 為用根據本發明之圖案處理組合物處理之前及之後 CD 隨光阻圖案之劑量變化之曲線。

【實施方式】

圖案處理組合物

【0015】本發明之圖案處理組合物包含嵌段共聚物及有機溶劑，且可包含一或多種額外視情況選用之組分。所述嵌段共聚物包括第一嵌段及第二嵌段。所述第一嵌段包括由第一單體形成之單元，所述第一單體包括烯系不飽和可聚合基團及氫受體基團，所述氫受體基團為含氮基團。所述第二嵌段包括由第二單體形成之單元，所述第二單體包括烯系不飽和可聚合基團及環狀脂族基團。當塗佈於圖案（例如 NTD 形成之光阻圖案，例如接觸孔、溝槽或刻線及間隔圖案）時，

所述組合物無論特徵尺寸或密度皆允許一致收縮值。亦即，組合物允許獲得具有最小接近性偏差或無接近性偏差之收縮圖案。另外，圖案處理組合物可使用旋塗工具塗佈，進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。

【0016】 嵌段共聚物通常由具有烯系不飽和可聚合基團之單體形成之單元製成。較佳此類單體為具有獨立地選自乙烯基之可聚合基團之彼等單體，例如視情況經氟化之(C1 至 C3 烷基或鹵烷基)丙烯酸酯。適合鹵基烷基丙烯酸酯包含例如氟烷基丙烯酸酯、氯烷基丙烯酸酯、溴烷基丙烯酸酯及碘烷基丙烯酸酯，較佳為氟烷基丙烯酸酯。嵌段共聚物可視情不含鹵烷基，例如不含氟烷基、氯烷基、溴烷基及/或碘烷基。

【0017】 適於圖案處理組合物之嵌段共聚物可包含兩個或更多個嵌段，例如兩個、三個、四個或更多個嵌段。構成共聚物之一或多個嵌段可獨立地選自例如直鏈嵌段、分支鏈嵌段、星形嵌段、樹枝狀嵌段以及其組合。通常，嵌段共聚物為直鏈共聚物，其中共聚物之各嵌段為直鏈嵌段。共聚物之嵌段可形成例如含有兩個或更多個不同單元、例如兩個、三個、四個或更多個不同單元之均聚物或共聚物。

【0018】 嵌段共聚物由於抗蝕圖案化處理期間之脫除保護基而能夠例如藉由與存在於抗蝕圖案上之酸基及/或醇基鍵結而黏附至 NTD 形成之光阻圖案。嵌段共聚物具有第一嵌段，所述第一嵌段包括用於將嵌段共聚物連接至抗蝕圖案之經脫除保護基之基團之錨定基團。錨定組分包含包括含氮氫受體基團之單元。嵌段共聚物具有第二嵌段，所述第二嵌段直接或間接連接至第一嵌段以向嵌段共聚物添加額外長度，

從而有效增加抗蝕圖案之尺寸。第二嵌段包含包括環狀脂族部分之單元。第二嵌段較佳有效提供具有低線寬粗糙度 (LWR) 之平滑表面。

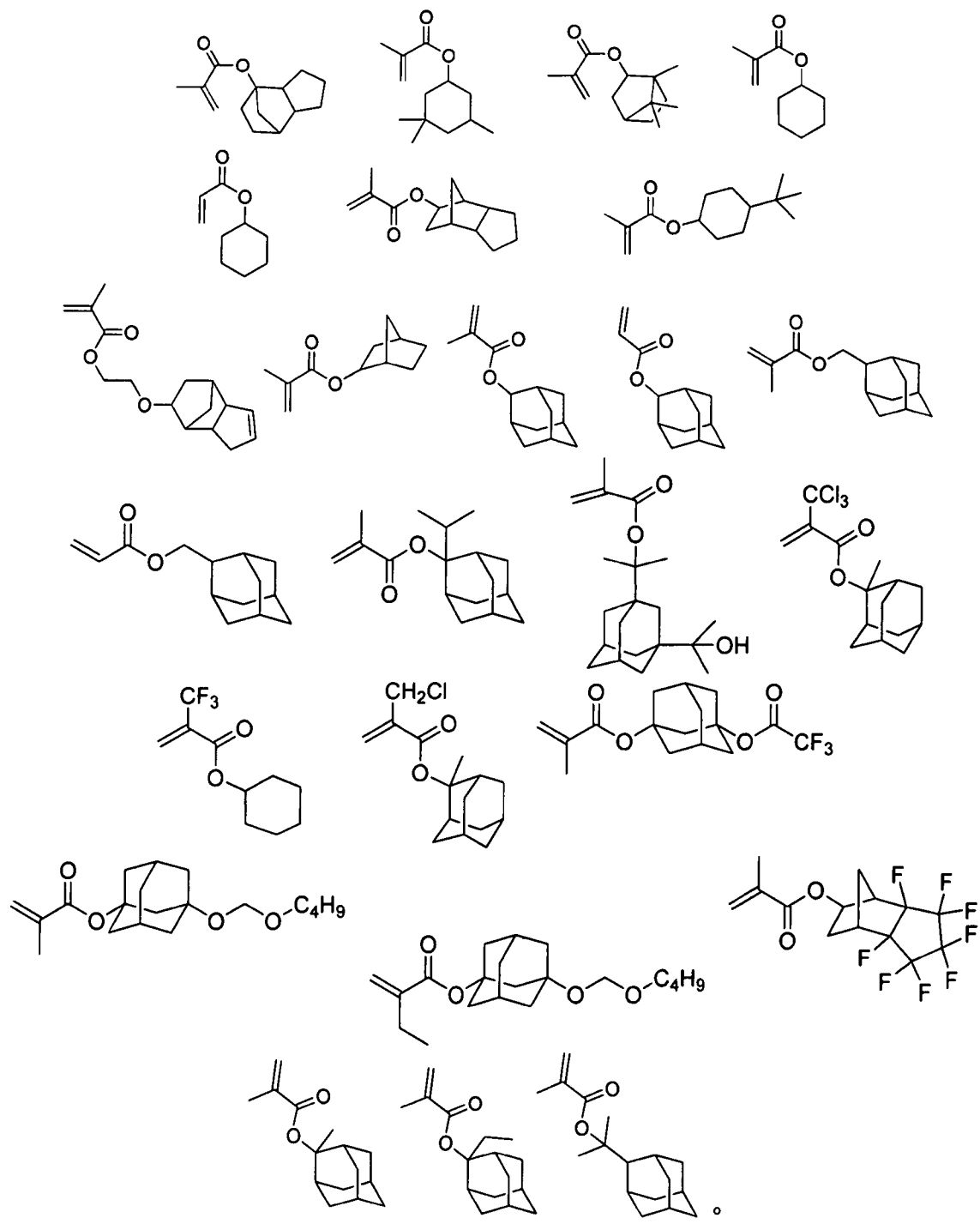
【0019】 第一嵌段之錨定基團側接至聚合物主鏈。第一嵌段之聚合物主鏈通常由具有烯系不飽和可聚合基團 (較佳為乙烯基) 之單體 (例如 (C1 至 C3 烷基或鹵烷基) 丙烯酸酯, 諸如氟烷基丙烯酸酯, 以及乙烯基吡啶) 形成之單元製成。含有氫受體之基團與抗蝕圖案之表面處之經脫除保護基之酸基及/或醇基有效形成鍵, 較佳為離子鍵或氫鍵。含有氫受體之基團為含氮基團。適合含氮基團可與抗蝕圖案表面處之酸基形成離子鍵。適合含氮基團包含例如一或多個選自以下之基團: 胺, 例如一級胺, 例如 N-甲基胺、N-乙基胺、1-胺基丙烷、2-胺基丙烷以及 N-第三丁基胺, 二級胺, 例如二甲基胺、甲基乙基胺以及二乙基胺, 以及三級胺, 例如三甲胺; 醯胺, 例如烷基醯胺, 例如 N-甲基醯胺、N-乙基醯胺、N-苯基醯胺以及 N,N-二甲基醯胺; 亞胺, 例如第一及第二醛亞胺及酮亞胺; 二噁, 例如視情況經取代之吡噁、哌噁、吩噁; 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; 吡錠; 視情況經取代之吡咯啉酮, 例如 2-吡咯啉酮、N-乙烯基吡咯啉酮及環己基吡咯啉; 以及其組合。其中, 較佳為胺、醯胺及乙烯基吡啶。含氮基團可視情況呈側接至聚合物主鏈之環形式, 例如吡啶、吡啶、咪唑、三噁、吡咯啉、氮雜環丙烷、氮雜環丁烷、哌啶、吡咯、嘌呤、二氮雜環丁烷、二噻噁、氮雜環辛烷、氮雜環壬烷、喹啉、呋唑、吡啶、吡啶以及苯

并咪唑。較佳地，出於空間原因，含氮基團在關於氮原子之 α 位置處具有少於三個、少於兩個或少於一個（亦即無）分支鏈碳。第一嵌段通常不含酸不穩定基團。

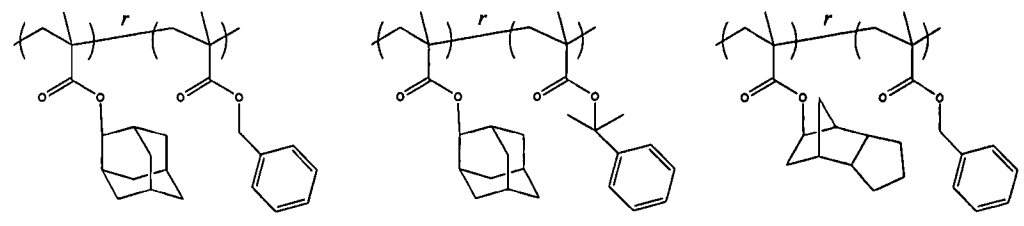
【0020】 適於第一嵌段之單體單元包含例如甲基丙烯酸 2-(N,N-二甲胺基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(N,N-二乙胺基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(第三丁胺基)乙酯、丙烯酸 2-N-嗎啉基乙酯、甲基丙烯酸 2-N-嗎啉基乙酯、丙烯酸 3-二甲胺基新戊酯、N-(t-BOC-胺基丙基)甲基丙烯酸醯胺、N-[2-(N,N-二甲胺基)乙基]甲基丙烯酸醯胺、N-[3-(N,N-二甲胺基)丙基]丙烯酸醯胺、N-[3-(N,N-二甲胺基)丙基]甲基丙烯酸醯胺、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、N-(3-胺基丙基)甲基丙烯酸醯胺、甲基丙烯酸 2-胺基乙酯、2-(二甲胺基)苯乙烯、哌啶-1-甲基丙烯酸 4-N-第三丁氧羰基酯、4-(二甲胺基)苯乙烯以及 N-乙烯基吡咯啉酮。

【0021】 第二嵌段包含包括環狀脂族部分之單元。適合之環狀脂族部分包含單環及多環結構。多環結構可以為例如稠合、橋連或系留結構，且可以為飽和或不飽和的。適合之環狀脂族部分包含例如視情況經取代之 C3 至 C20 環狀部分，例如選自視情況經取代之環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、2-甲基-2-金剛烷基、降冰片基、冰片基、異冰片基、三環癸基、二環戊烯基、降冰片烷環氧基、薄荷基、異薄荷基、新薄荷基及四環十二烷基之部分。其中，視情況經取代之環己基、金剛烷基及降冰片基較佳。

【0022】 適用於形成含有環狀脂族部分之第二嵌段之適合之單體包含例如以下：



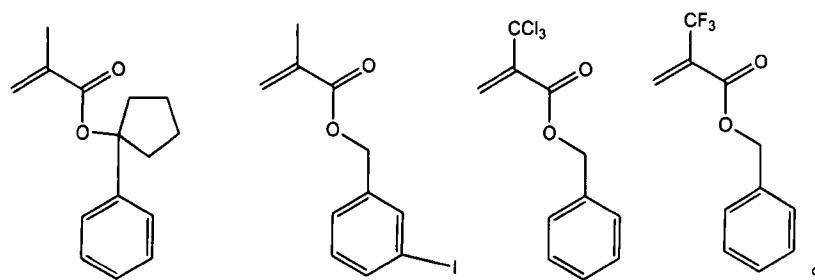
【0023】 適用於嵌段共聚物之第二嵌段包含例如上述單體之均聚物。包含一或多個由如上文所述之單體形成之單元之隨機及嵌段共聚物亦適合，例如選自以下之共聚物：





W

2



【0026】 藉由選擇適合嵌段共聚物，可以精確控制聚合物在抗蝕圖案側壁上之生長量。此厚度可以例如藉由選擇第一、第二及視情況選用之額外嵌段之適合分子量來控制，較高分子量通常導致較大厚度且較低分子量通常導致較小厚度。嵌段共聚物之化學組成亦可影響生長量。舉例而言，具有較長無擾末端距（unperturbed end-to-end distance）或特徵比之聚合物針對給定分子量提供較大收縮。

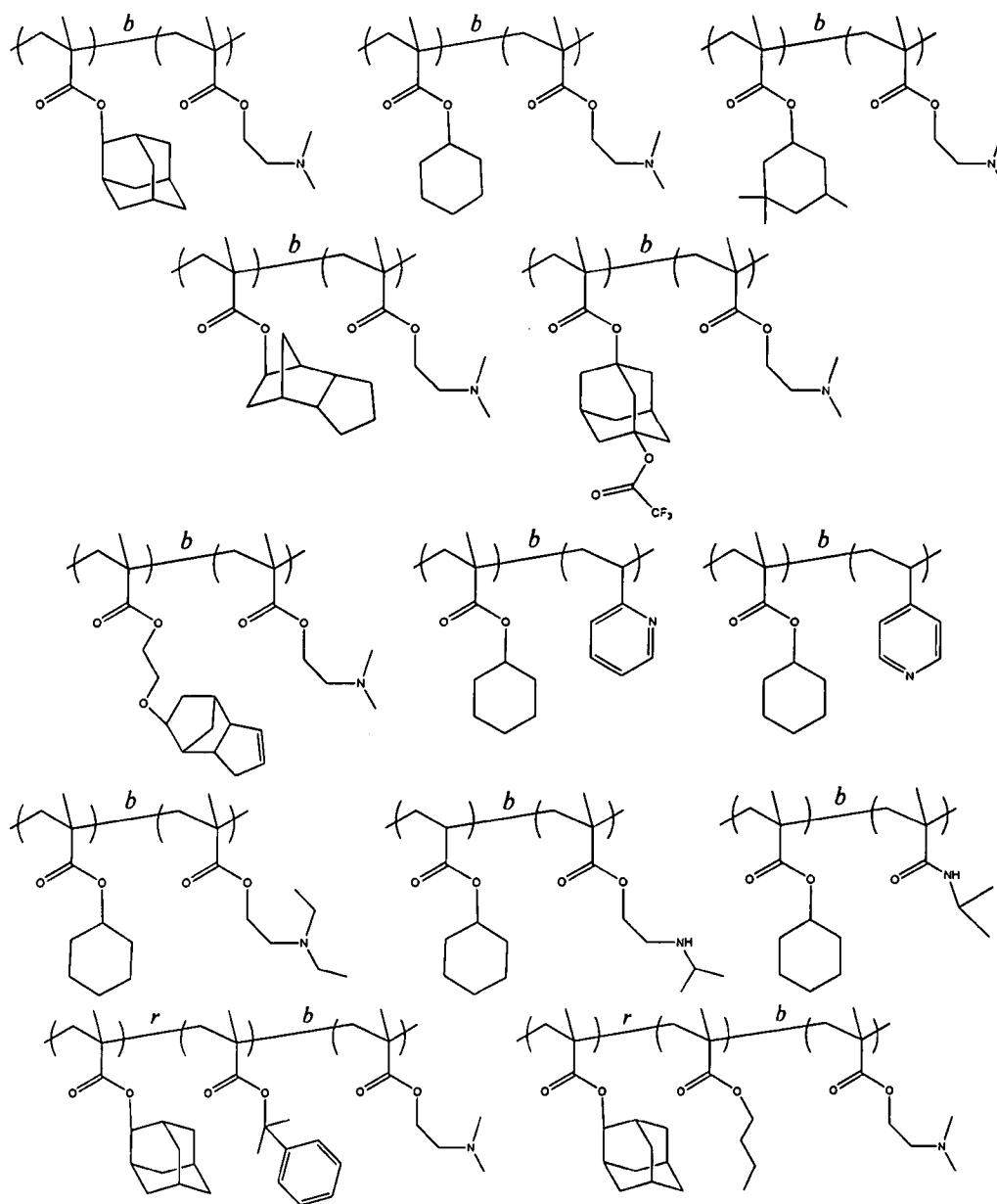
【0027】 嵌段共聚物應在用於組合物中之有機溶劑及用於自基板沖洗及移除過量聚合物（亦即未附接至抗蝕圖案之聚合物）之有機溶劑中具有良好溶解度。抗蝕劑處理組合物中嵌段共聚物之含量將取決於例如抗蝕劑處理組合物之所需塗佈厚度。嵌段共聚物通常以組合物之總固體計以 80 至 99 重量%，更通常 90 至 99 重量%之量存在於組合物中。聚合物之重量平均分子量通常小於 400,000，較佳為 5000 至 200,000，更佳為 1000 至 125,000 g/mol。

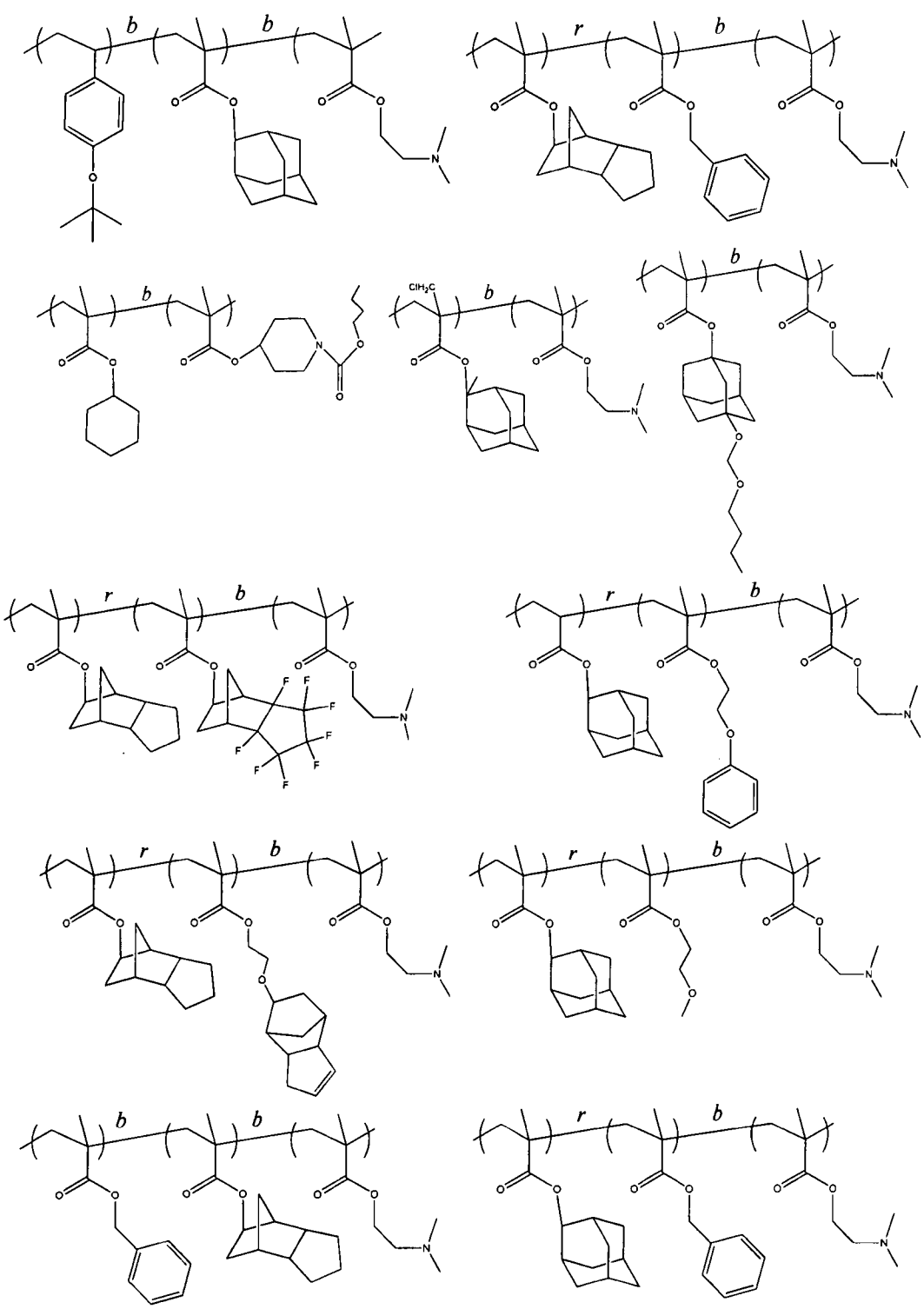
【0028】 聚合物較佳具有良好抗蝕刻性以促進圖案轉移。對於基於碳之聚合物，「大西參數（Ohnishi parameter）」一般可以用作聚合物之抗蝕刻性之指標（《電化學學會志（J. Electrochem Soc）》，143, 130 (1983), H. Gokan、S. Esho 及 Y. Ohnishi）。大西參數一般用於指示聚合物之碳密度且藉由以下等式專門測定：

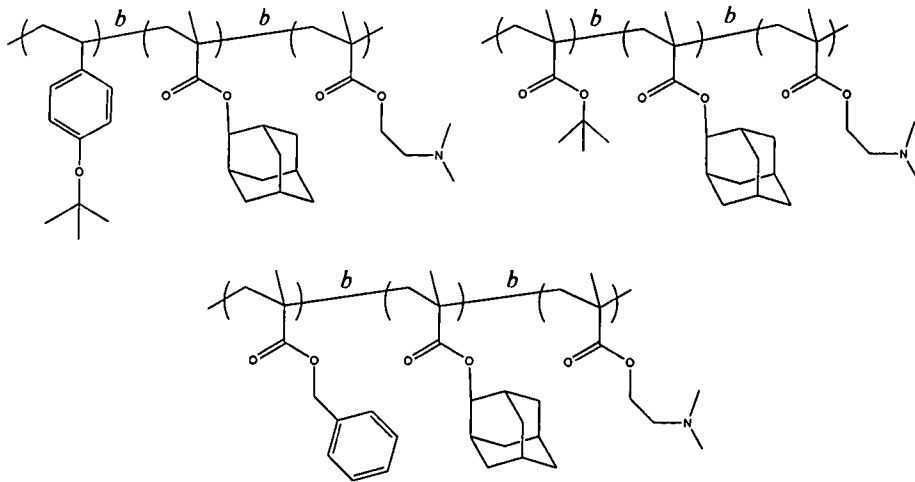
$$N/(NC - NO) = \text{大西參數}$$

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。

適用於本發明之組合物之適合嵌段共聚物包含例如以下：







【0029】 圖案處理組合物通常包含單個嵌段共聚物，但可視情況包含一或多個如上文所述之額外嵌段共聚物及/或其他聚合物。用於圖案處理組合物中之適合嵌段共聚物可商購及/或熟習此項技術者容易製得。嵌段共聚物在與圖案處理組合物之其他組分組合之前可進行純化以移除金屬及/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。

【0030】 圖案處理組合物進一步包含有機溶劑，其可呈單種有機溶劑或有機溶劑混合物之形式。調配及澆鑄圖案處理組合物之適合溶劑材料呈現相對於組合物之非溶劑組分之極佳溶解度特徵，但不明顯地溶解底層光阻圖案。用於圖案處理組合物之適合有機溶劑包含例如：烷基酯，諸如乙酸正丁酯、丙酸正丁酯、丙酸正戊酯、丙酸正己酯以及丙酸正庚酯，及丁酸烷基酯，諸如丁酸正丁酯、丁酸異丁酯以及異丁酸異丁酯；酮，諸如 2-庚酮、2,6-二甲基-4-庚酮及 2,5-二甲基-4-己酮；脂族烴，諸如正庚烷、正壬烷、正辛烷、正癸烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、3,3-二甲基己烷以及 2,3,4-三甲基戊烷，及氟化脂族烴，諸如全氟庚烷；以及醇，例如直鏈、分

支鏈或環狀 C₄-C₉ 一元醇，諸如 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-辛醇以及 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-戊醇以及 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-己醇，以及 C₅-C₉ 氟化二醇，諸如 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-己二醇以及 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟-1,8-辛二醇；甲苯、苯甲醚以及含有此等溶劑中之一或多者之混合物。在此等有機溶劑中，丙酸烷基酯、丁酸烷基酯及酮，較佳分支鏈酮為較佳的，且更佳為丙酸 C₈-C₉ 烷基酯、丙酸 C₈-C₉ 烷基酯、C₈-C₉ 酮以及含有此等溶劑中之一或多者之混合物。適合混合溶劑包含例如烷基酮及丙酸烷基酯，例如上文所述之烷基酮及丙酸烷基酯之混合物。組合物之溶劑組分通常以總組合物計 90 至 99 重量%之量存在。

【0031】 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，則各自通常以例如以組合物之總固體計 0.01 重量%至 10 重量%之微量存在於組合物中。

【0032】 典型界面活性劑包含呈現兩親性之界面活性劑，意謂其可同時具有親水性及疏水性。兩親性界面活性劑具有一或多個對水有較強親和力之親水性頭基，以及親有機物質且排斥水之長疏水性尾。適合界面活性劑可以為離子性（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)界面活性劑及含氟界面活性劑。適合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，例如 TRITON® X-114、X-100、X-45、X-15，以及分支鏈二級醇乙氧基化物，例如 TERGITOL™ TMN-6 (The Dow Chemical Company, Midland, Michigan USA)。其他例示性界面活性劑包含醇（一級醇及二級醇）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)》中所公開之其他界面活性劑。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。額外適合界面活性劑包含其他聚合化合物，例如三嵌段 EO-PO-EO 共聚物 PLURONIC 25R2、L121、L123、L31、L81、L101 及 P123 (BASF, Inc.)。

【0033】 可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。適合抗氧化劑包含例如基於酚之抗氧化劑、由有機酸衍生物構成之抗氧化劑、含硫抗氧化劑、基於磷之抗氧化劑、基於胺之抗氧化劑、由胺-醛縮合物構成之抗氧化劑以及由胺-酮縮合物構成之抗氧化劑。基於酚之抗氧化劑之實例包含經取代之酚，例如 1-氧基-3-甲基-4-異丙基苯、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、辛基酚、經芳烷基取代之苯酚、烷基化對甲酚及受阻酚；雙酚、三酚及多酚，例如 4,4'-二羥基•聯苯、亞甲基•雙(二甲基-4,6-苯酚)、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)、亞甲基交聯之多價烷基酚、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、受阻雙酚、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基)苯、三-(2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)丁烷及四-[亞甲基-3-(3',5'-二第三丁基-4'-羥苯基)丙酸酯]甲烷。適合抗氧化劑可商購，例如 Irganox™ 抗氧化劑 (Ciba Specialty Chemicals Corp.)。

【0034】 圖案處理組合物較佳不含諸如通常用於酸擴散抗蝕劑生長製程之交聯劑。已知此等方法面臨接近性及尺寸偏差，其中例如分離孔收縮大於緻密孔，其由剩餘光阻中之酸濃度所致。除不含交聯劑以外，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與具有組合物之錨定官能基之抗蝕劑之酸/醇競爭來限制組合物可達至之溝槽/孔收縮量。

【0035】 圖案處理組合物可遵循已知程序製備。舉例而言，組合物可藉由將嵌段共聚物及組合物之其他視情況選用之固體組分溶解於溶劑組分中來製備。組合物之所需總固體

含量將取決於諸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以組合物之總重量計為 1 至 10 重量%，更佳為 1 至 5 重量%。

光阻組合物

【0036】適用於本發明之光阻組合物包含包括酸敏感之基質樹脂之化學放大光阻組合物，意謂作為光阻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，此由與由光酸產生劑在軟烘烤、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酸或醇基時引起。適用於本發明之適合光阻組合物為可商購的。

【0037】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、丙烯酸乙基若酯、甲基丙烯酸乙基若酯及其類似物，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。上述基質聚合物中之兩種或更多種之摻合物可適當地用於光阻組合物中。

【0038】 用於光阻組合物中之適合基質聚合物為可商購的且可以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之顯影劑溶液中可顯影之量存在於抗蝕劑組合物中。通常，基質聚合物以抗蝕劑組合物之總固體計 50 至 95 重量%之量存在於組合物中。基質聚合物之重均分子量 M_w 典型地小於 100,000，例如為 5000 至 100,000，更典型地為 5000 至 15,000。

【0039】 光阻組合物進一步包括以足以在暴露於活化輻射時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光阻組合物之總固體計約 1 至 20 重量%之量存在。典型地，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。

【0040】 適合 PAG 為化學放大光阻領域中已知的且包含例如：鎘鹽，例如三氟甲烷磺酸三苯基鎘、三氟甲烷磺酸(對第三丁氧基苯基)二苯基鎘、三氟甲烷磺酸三(對第三丁氧基苯基)鎘、對甲苯磺酸三苯基鎘；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；乙二醇衍生物，諸如雙-O-(對甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二醇及雙-O-(正丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二醇；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；以及含鹵素之三嗪化合物，例如 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪以及 2-(4-甲氧基萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪。可使用此類 PAG 中之一或多者。

【0041】 用於光阻組合物之適合溶劑包含例如：二醇醚，諸如 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；丙二醇單甲基醚乙酸酯；乳酸酯，諸如乳酸甲酯及乳酸乙酯；丙酸酯，諸如丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙氧基丙酸乙酯以及甲基-2-羥基異丁酸酯；溶纖劑酯，諸如溶纖劑乙酸甲酯；芳族烴，諸如甲苯及二甲苯；以及酮，諸如丙酮、甲基乙基酮、環己酮以及 2-庚酮。溶劑之摻合物，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。溶劑典型地以光阻組合物之總重量計 90 至 99 重量%，更典型地 95 至 98 重量%之量存在於組合物中。

【0042】 光阻組合物可以進一步包含其他視情況選用之材料。舉例而言，組合物可包含光化染料及對比染料、抗條紋劑、塑化劑、增速劑、敏化劑及其類似物中之一或多種。此類視情況選用之添加劑若使用，則通常以微量，如以光阻組合物之總固體計 0.1 至 10 重量%之量存在於組合物中。

【0043】 抗蝕劑組合物之較佳視情況選用之添加劑為添加之鹼。適合鹼包含例如：直鏈及環狀醯胺及其衍生物，諸如 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-酮以及 1,3-二羥基-2-(羥甲基)丙-2-基胺基甲酸第三丁酯；芳族胺，諸如吡啶及二第三丁基吡啶；脂

族胺，諸如三異丙醇胺、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-(二丁基胺基)乙醇、2,2',2''-氨基三乙醇；環狀脂族胺，諸如 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以及 N(2-乙醯氧基-乙基)嗎啉。添加之鹼典型地以相對較小量，例如以光阻組合物之總固體計 0.01 至 5 重量%，較佳 0.1 至 2 重量%使用。

【0044】 光阻可遵照已知程序製備。舉例而言，抗蝕劑可藉由將光阻之組分溶解於合適之溶劑，例如以下各者中之一或多種中而以塗層組合物形式製備：二醇醚，諸如 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；丙二醇單甲基醚乙酸酯；乳酸酯，諸如乳酸乙酯或乳酸甲酯，其中乳酸乙酯為較佳的；丙酸酯，確切地說丙酸甲酯、丙酸乙酯及乙氧基丙酸乙酯；溶纖劑酯，諸如溶纖劑乙酸甲酯；芳族烴，諸如甲苯或二甲苯；或酮，諸如甲基乙基酮、環己酮及 2-庚酮。光阻之所需總固體含量將取決於諸如組合物中之特定聚合物、最終層厚度及曝光波長之因素。通常，光阻之固體含量在以光阻組合物之總重量計之 1 至 10 重量%，更通常 2 至 5 重量%之範圍內變化。

【0045】 適合 NTD 光阻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 中描述之光阻。

圖案處理方法

【0046】 現將參考圖 1A-F 描述根據本發明之方法，所述圖式說明藉由負型顯影形成光微影圖案之例示性方法流程。

【0047】 圖 1A 以橫截面描繪可包含各種層及特徵之基板 100。所述基板可由諸如半導體（如矽或化合物半導體（例如 III-V 或 II-VI））、玻璃、石英、陶瓷、銅之材料製成。通常，基板為半導體晶片，如單晶矽或化合物半導體晶片，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。視情況地，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，圖案應視為形成於基板之層中。

【0048】 層可包含例如一或多個導電層，例如鋁、銅、鉬、鈹、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。待蝕刻之層可藉由各種技術形成，例如化學氣相沈積（CVD），如電漿增強 CVD、低壓 CVD 或外延生長，物理氣相沈積（PVD），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。

【0049】 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 上安置硬遮罩層及/或底部抗反射塗層（BARC），在其上塗佈光阻層 104。例如在極薄抗蝕劑層之情況下可能需要使用硬遮罩層，其中待蝕刻之層需要顯著蝕刻深度，及/或其中特定蝕刻劑之抗蝕劑選擇性差。當使用硬遮罩層時，待形成之抗蝕圖案可轉移至硬遮罩層，

其又可用作蝕刻下伏層 102 之遮罩。適合之硬遮罩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、氧化鉛、非晶碳、氮氧化矽及氮化矽。硬遮罩層可包含單個層或不同材料之多個層。硬遮罩層可例如藉由化學或物理氣相沈積技術形成。

【0050】 當基板及/或下伏層將在光阻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。此類塗層可改良聚焦深度、曝光寬容度、線寬均勻性及 CD 控制。當抗蝕劑曝露於深紫外光（300 nm 或更小），例如 KrF 準分子雷射（248 nm）或 ArF 準分子雷射（193 nm）時，通常使用抗反射塗層。抗反射塗層可包括單個層或多個不同層。適合之抗反射材料及形成方法為此項技術中已知的。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。

【0051】 由如本文所述之組合物形成之光阻層 104 在抗反射層（若存在）上方安置於基板上。光阻組合物可藉由旋塗、浸漬、輥塗或其他習知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採用之特定塗佈設備、溶液之黏度、塗佈工具之速度以及允許旋轉之時間量進行調節來提供所需之膜厚度。光阻層 104 之典型厚度為約 500 至 3000 Å。

【0052】 光阻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阻之特定材料及厚度。典型軟烘烤在約 90 至 150°C 之溫度下進行，且時間為約 30 至 90 秒。

【0053】 光阻層 104 隨後藉由圖案化光遮罩 106 暴露於活化輻射，以在曝光區域與未曝光區域之間產生可溶性差異。本文中提及將光阻組合物暴露於使組合物活化之輻射表明輻射能夠在光阻組合物中形成潛像。光遮罩具有對應於抗蝕劑層中在後續顯影步驟中分別保留及移除之區域之光學透明區及光學不透明區。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/cm²，其取決於曝光工具及光阻組合物之組分。

【0054】 在光阻層 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阻組合物及層厚度。PEB 通常在約 80 至 150°C 之溫度下進行，且時間為約 30 至 90 秒。

【0055】 經曝光之光阻層隨後經顯影以移除未曝光之區域，使曝光區域形成如圖 1B 中所示之負型抗蝕劑圖案 104'。抗蝕劑圖案 104'包括羧酸基及/或醇基。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。適合之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。

適合之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。適合之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、三乙二醇單乙醚及甲氧基甲基丁醇。適合之醯胺溶劑包含例如 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺及 N,N-二甲基甲醯胺。適合之烴溶劑包含例如芳族烴溶劑，如甲苯、苯甲醚及二甲苯。另外，可使用此等溶劑之混合物，或與除上文所述之彼等以外之溶劑混合或與水混合之所列溶劑中之一或多種。其他適合之溶劑包含用於光阻組合物中之溶劑。顯影劑較佳為 2-庚酮或乙酸丁酯，如乙酸正丁酯。

【0056】 有機溶劑通常以顯影劑之總重量計 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。

【0057】 顯影劑材料可包含視情況選用之添加劑，例如界面活性劑，如上文關於光阻所述。此類視情況選用之添加劑典型地將以較小濃度，例如以顯影劑之總重量計約 0.01 至 5 重量%之量存在。

【0058】 顯影劑可以藉由已知技術，例如藉由旋塗或覆液塗覆（puddle-coating）而塗覆於基板。顯影時間為可有效移除光阻之未曝光區域之時段，其中 5 至 30 秒之時間為典型

的。顯影典型地在室溫下進行。

【0059】 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°C 或更高，例如約 100 至 150°C 之溫度下進行，且時間為約 30 至 120 秒。

【0060】 參考圖 1C，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，以覆蓋抗蝕劑圖案頂部表面。

【0061】 隨後，圖案處理組合物層 112 通常經軟烘烤以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阻圖案之去保護酸及/或醇基之間之結合。圖案處理組合物之典型軟烘烤在約 90 至 150°C 之溫度下進行，且時間為約 30 至 120 秒。

【0062】 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 1D 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。適合之沖洗溶液包含有機溶劑顯影劑，其中聚合物為可溶的。適合之材料包含例如本文中關於 NTD 顯影劑所描述之顯影劑。在此等顯影劑中，乙酸正丁酯及 2-庚酮為典型的。與在光阻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（即降低之）表面粗糙

度。

【0063】 視情況地，可在高於嵌段共聚物之 T_g 之溫度下進行沖洗後烘烤。此烘烤可提供有益結果，例如呈由聚合物之熱力學驅動所引起之改良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。

【0064】 可隨後使用抗蝕劑圖案 104' 選擇性地蝕刻一或多個下伏層 102，其中經結合之嵌段共聚物 112' 作為蝕刻遮罩以使下伏基板 100 曝光，如圖 1E 中所示。用於蝕刻層 102 之適合之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' 及所結合之嵌段共聚物 112'。

【0065】 以下非限制性實例說明本發明。

實例

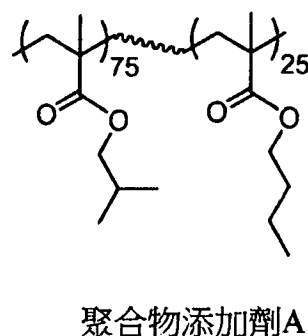
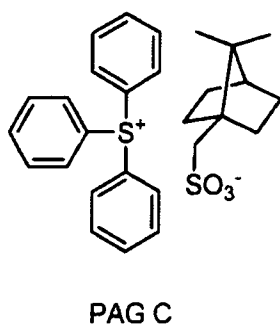
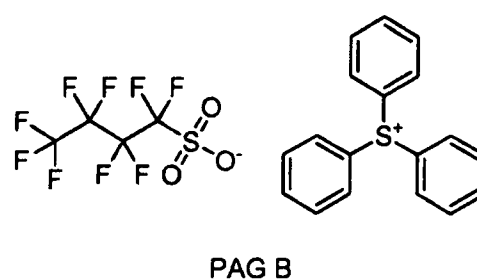
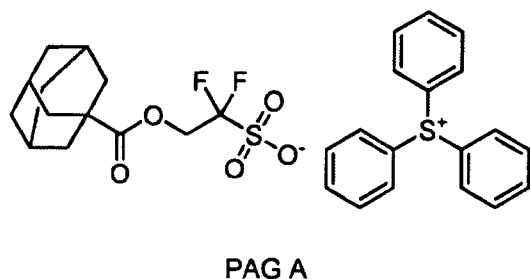
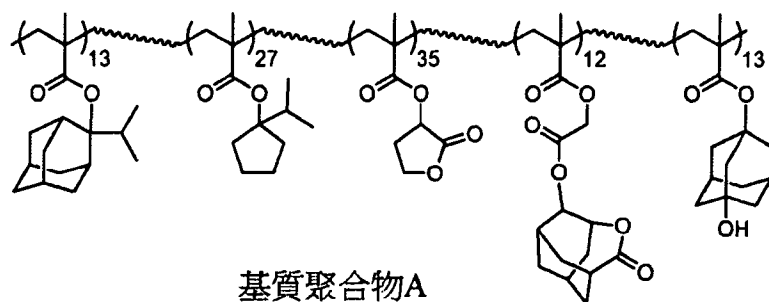
【0066】 在配備有折射率偵測器之沃特斯聯盟系統 (Waters alliance system) 上，藉由凝膠滲透層析法 (GPC) 量測不含氮嵌段聚合物之數目及重量平均分子量 M_n 及 M_w 以及多分散性 (PDI) 值 (M_w/M_n)。樣品以約 1 mg/mL 之濃度溶解於 HPCL 級 THF 中，且藉由四個昭及 (Shodex) 管柱 (KF805、KF804、KF803 及 KF802) 注射。保持 1 mL/min 之流動速率及 35°C 之溫度。管柱用窄分子量 PS 標準 (EasiCal PS-2, Polymer Laboratories, Inc.) 進行校準。對於最終嵌段共聚物上之含氮嵌段，基於反應物饋料電荷計算數目平均分子量 M_n 且報導為「 M_n Target」。

【0067】 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。在對晶片切片之後使用 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。

光阻組合物 A 製備方法

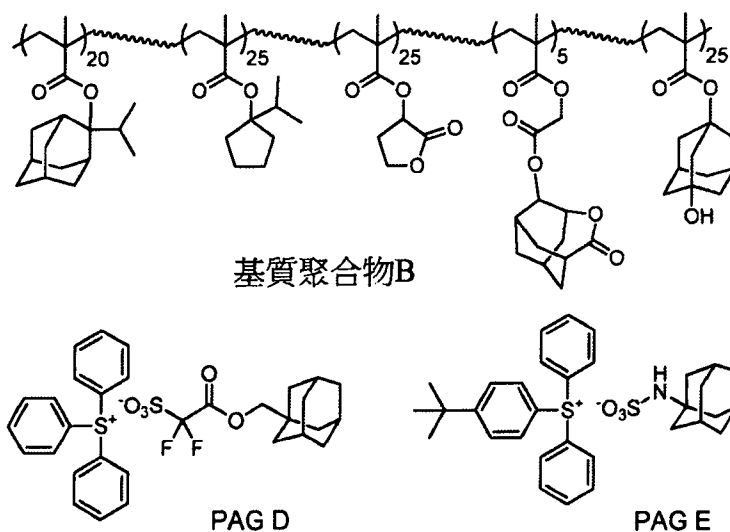
【0068】 使 282.0 g 基質聚合物 A 溶解於包含 4049.3 g PGMEA、3239.4 g 甲基-2-羥基異丁酸酯及 809.9 g γ 丁內酯之溶劑中。向此混合物中添加 13.903 g PAG A、5.003 g PAG B、13.247 g PAG C、6.468 g 聚合物添加劑 A 及 2.781 g 十二烷基二乙胺。混合內含物且經由 0.2 μm 尼龍過濾器過濾。



光阻組合物 B 製備

【0069】 混合 17.73 g 基質聚合物 B (15 重量%於 PGMEA 中)、16.312 g PAG D 溶液 (1 重量%於甲基-2-羥基異丁酸酯

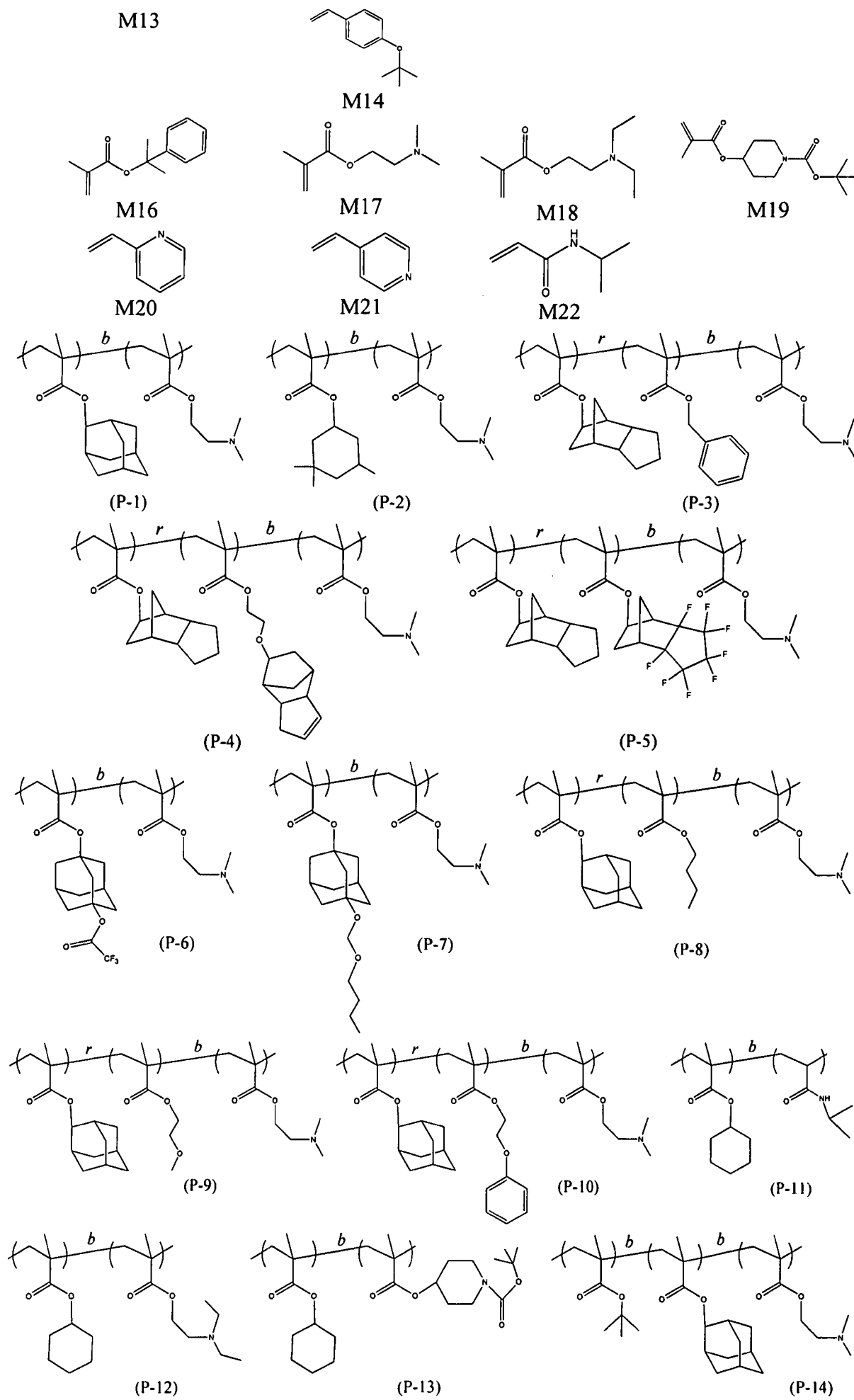
中)、3.463 g PAG E 溶液(1 重量%於 PGMEA 中)、6.986 g PAG C 溶液(2 重量%於甲基-2-羥基異丁酸酯中)、4.185 g 三辛胺(於 PGMEA 中之 1 重量%溶液)、0.248 g 聚合物添加劑 A(於 PGMEA 中之 25 重量%溶液)、25.63 g PGMEA、9.69 g γ -丁內酯及 22.61 g 甲基-2-羥基異丁酸鹽且藉由 0.2 μm Nylon 過濾器過濾。

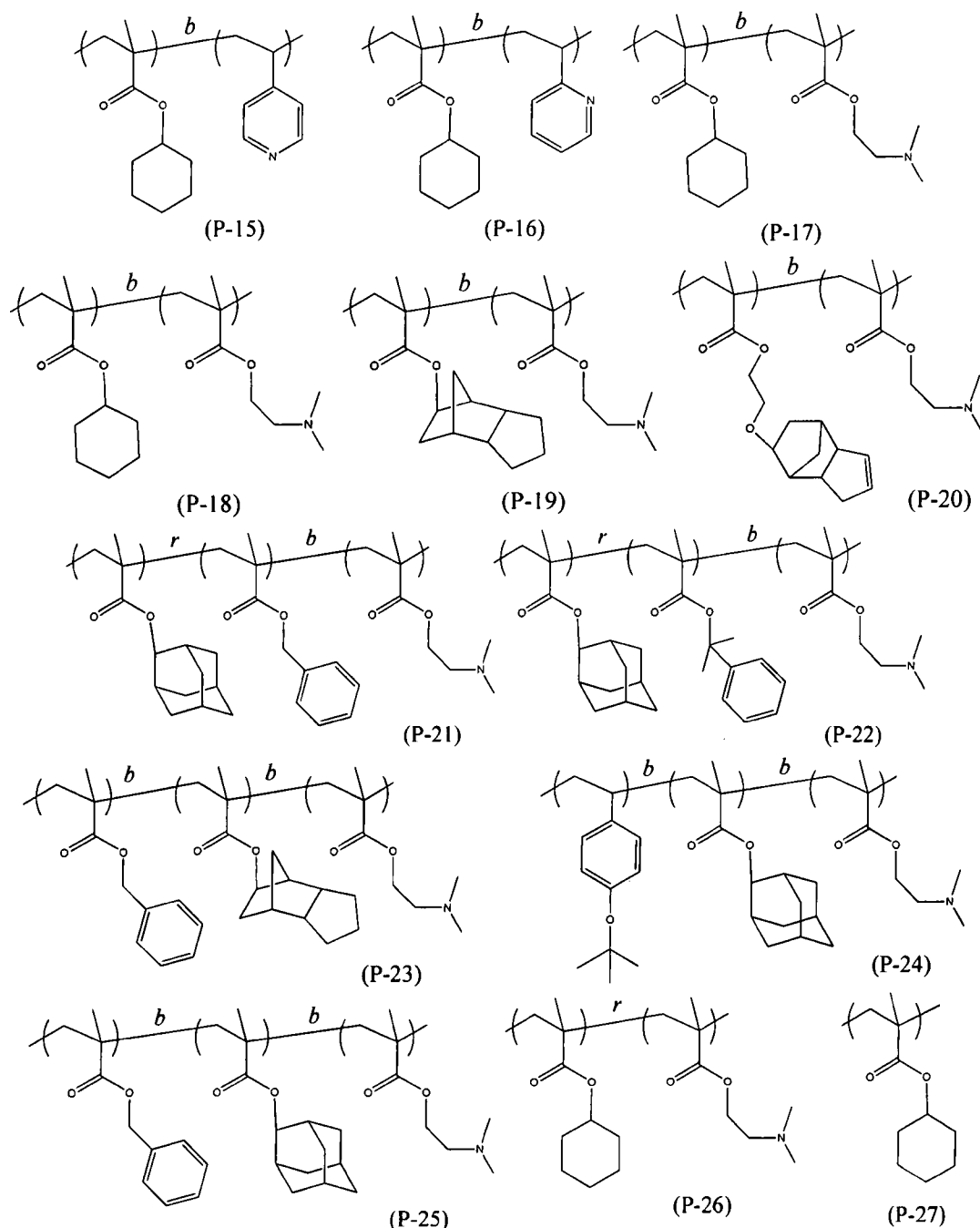


圖案處理組合物製備方法

【0070】 如下文所述，使用以下單體製備圖案處理組合物
聚合物 P-1 至 P-27。







反應物聚合物合成

實例 1：

【0071】 將 0.025 g 二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯) (DMAMP)、20.0 g 單體 M1 (甲基丙烯酸金剛烷酯)、0.195 g 苯并二硫 2-氰基丙-2-酯 (CPBD)、23 mL 二噁烷及磁性攪拌棒裝載至 200 mL 無空氣燒瓶中。用液氮將混合物冷凍-泵送-解凍三次且隨後將燒瓶放置於 70℃ 下之加熱塊中 16 小時。反

應後，冷卻燒瓶。隨後使反應混合物沈澱於 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℃ 下乾燥隔夜。所得聚合物 PP-1 [聚(甲基丙烯酸金剛烷酯)]具有 15k (kg/mol) 之 Mn 及 1.25 之 PDI。

實例 2-12：

【0072】 聚合物 PP-2 至 PP-12 使用如上文針對聚合物 PP-1 所描述類似之程序合成，其中材料及量展示於表 1 中。在使用兩種單體之情況下，將「單體 A」及「單體 B」同時饋入至反應器中。

表 1

實例	聚合物	Mn	PDI	CPBD	DMAMP	溶劑	單體 A	單體 B
1	PP-1	15k	1.25	0.195 g	0.025 g	二噁烷 (23 mL)	M1 (20 g)	
2	PP-2	42k	1.22	0.078 g	0.013 g	PGMEA (23 mL)	M3 (20 g)	
3	PP-3	36k	1.15	0.114 g	0.019 g	PGMEA (32 mL)	M5 (10 g)	M13 (15 g)
4	PP-4	67k	1.33	0.097 g	0.016 g	PGMEA (23 mL)	M4 (6.4 g)	M5 (15 g)
5	PP-5	35k	1.24	0.068 g	0.012 g	PGMEA (13 mL)	M5 (10 g)	M8 (2.5 g)
6	PP-6	14k	1.23	0.027 g	0.005 g	PGMEA (4 mL)	M7 (5 g)	
7	PP-7	27k	1.34	0.027 g	0.005 g	PGMEA (4 mL)	M9 (5 g)	
8	PP-8	15.6k	1.23	0.74	0.023	PGMEA (17.4 mL)	M1 (5 g)	M10 (9.7 g)
9	PP-9	15.6k	1.22	0.067	0.019	PGMEA (22.7 mL)	M1 (10 g)	M11 (3.5 g)
10	PP-10	18k	1.23	0.81 g	0.023 g	PGMEA (18.5 mL)	M1 (10 g)	M12 (6.25 g)
11	PP-11	30k	1.16	0.204 g	0.026 g	PGMEA (44 mL)	M2 (30 g)	
12	PP-12	43k	1.27	0.227 g	0.038 g	PGMEA (74 mL)	M2 (50 g)	

CPBD = 苯并二硫 2-氰基丙-2-酯；DMAMP = 二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)。

嵌段共聚物合成

實例 13：

【0073】 將 8.0 g 聚合物 PP-1、3.2 g 單體 M17 [甲基丙烯酸 2-(二甲氨基)乙酯]、0.011 g 二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯) (DMAMP)、10.18 mL 二噁烷及磁性攪拌棒裝載至 200 mL 無空氣反應器中。用液氮使混合物冷凍-泵送-解凍三次。反應器隨後用隔片密封且在 70℃ 下放置於加熱塊中 16 小時。反應後，冷卻燒瓶。隨後使反應混合物沈澱於 500 mL 甲醇中。收集沈澱物且再沈澱。收集所得聚合物 P-1 且在真空烘箱中在室溫下乾燥隔夜。

實例 14-26：

【0074】 聚合物 P-2 至 P-13 使用如上文針對聚合物 P-1 所描述類似之程序合成，其中材料及量展示於表 2 中。

表 2

實例	嵌段共聚物	Mn Target	聚合物	單體	DMAMP	二噁烷
14	P-1	4k	PP-1 (8 g)	M17 (3.2 g)	0.011 g	10.18 mL
15	P-2	6k	PP-2 (10 g)	M17 (2 g)	0.012 g	25.44 mL
16	P-3	5k	PP-3 (10 g)	M17 (2 g)	0.007 g	25.44 mL
17	P-4	6k	PP-4 (10 g)	M17 (1.5 g)	0.007 g	19.08 mL
18	P-5	2.8k	PP-5 (1.5 g)	M17 (0.37 g)	0.002 g	4.77 mL
19	P-6	2k	PP-6 (2 g)	M17 (0.4 g)	0.004 g	5.09 mL
20	P-7	4k	PP-7 (4 g)	M17 (0.8 g)	0.007 g	10.18 mL
21	P-8	3k	PP-8 (8 g)	M17 (4 g)	0.017 g	50.0 mL
22	P-9	3.5k	PP-9 (7 g)	M17 (2.6 g)	0.017 g	33.0 mL
23	P-10	3.5k	PP-10 (7 g)	M17 (2.8 g)	0.018 g	35.21 mL
24	P-11	5k	PP-12 (2 g)	M22 (0.4 g)	0.002 g	7.07 mL
25	P-12	3k	PP-11(10 g)	M18 (2 g)	0.012 g	21.59 mL
26	P-13	3k	PP-12 (2 g)	M19 (0.4 g)	0.009 g	7.07 mL

DMAMP = 二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)；Mn Target= 基於反應物饋料電荷計算之含氮嵌段之 Mn。

實例 27：

【0075】 將 0.043 g 二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、

10.0 g 單體 M6 (甲基丙烯酸第三丁酯)、0.341 g 苯并二硫 2- 氰基丙-2-酯 (CPBD)、17.5 g PGMEA 及磁性攪拌棒裝載至 200 mL 無空氣燒瓶中。用液氮將混合物冷凍-泵送-解凍三次且隨後將燒瓶放置於 70°C 下之加熱塊中 16 小時。反應後，冷卻燒瓶且隨後使反應混合物沈澱於 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°C 下乾燥隔夜。所得聚合物[聚(第三甲基丙烯酸丁酯)]具有 5.0k 之 Mn 及 1.17 之 PDI。

【0076】 將 2.0 g 所得聚合物、13.3 g 單體 M1 (甲基丙烯酸金剛烷酯)、0.014 g 二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、15.5 g PGMEA 及磁性攪拌棒裝載至 200 mL 無空氣反應器中。用液氮將混合物冷凍-泵送-解凍三次且隨後將燒瓶放置於 70°C 下之加熱塊中 16 小時。反應後，冷卻燒瓶。隨後將反應混合物沈澱於 500 mL 甲醇中，且收集沈澱物且再沈澱。收集聚合物且在真空烘箱中在 50°C 下乾燥隔夜。所得聚合物[聚(第三甲基丙烯酸丁酯)-*b*-聚(甲基丙烯酸金剛烷酯)]具有 18k 之 Mn 及 1.22 之 PDI。

【0077】 將 7.0 g 所得聚合物、2.1 g 單體 M17 (甲基丙烯酸二甲基胺基甲酯)、0.008 g 二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、26.72 g PGMEA 及磁性攪拌棒裝載至 200 mL 無空氣反應器中。用液氮將混合物冷凍-泵送-解凍三次且隨後將燒瓶放置於 70°C 下之加熱塊中 16 小時。反應後，冷卻燒瓶且使反應混合物沈澱於 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°C 下乾燥隔夜。對於含氮嵌段，所得聚合物 P-14[聚(甲基丙烯酸第三丁酯)-*b*-聚(甲基丙烯酸金

剛烷酯)-*b*-聚(甲基丙烯酸二甲胺基-乙酯)]具有 5 k 之目標 M_n 。

實例 28-33：

【0078】 使用表 3 中闡述之材料及量合成聚合物 P-15 至 P-20。將單體及溶劑冷凍-泵送-解凍三次以移除氧。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。將約 7-10 重量%固體之反應濃度所需之量之 THF 轉移至含有預先乾燥之 LiCl 之反應器中。內含物在乾冰/異丙醇浴中冷卻至 $-78^\circ C$ 。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 $-78^\circ C$ ，隨後添加二苯基乙烯 (DPE) 及 SBL 引發劑以產生亮紅色。將第一單體 (「單體 A」) 供應至反應器中且再攪拌內含物四小時。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 M_n ，藉由 GPC 分析沈澱之聚合物。向反應器中添加第二單體 (「單體 B」) 且在 $-78^\circ C$ 下再攪拌混合物兩小時。隨後藉由添加無氧甲醇來淬滅反應物。反應產物在甲醇中沈澱出來，以產生粉末狀白色沈澱物，其在烘箱中在 $50^\circ C$ 下真空乾燥八小時以產生乾燥聚合物作為聚合物 P-15 至 P-20。

實例 34-35：

【0079】 使用表 3 中闡述之材料及量合成聚合物 P-21 及 P-22。將單體及溶劑冷凍-泵送-解凍三次以移除氧。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。將約 7-10 重量%固體之反應濃度所需之

量之 THF 轉移至含有預先乾燥之 LiCl 之反應器中。內含物在乾冰/異丙醇浴中冷卻至 -78°C 。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°C ，隨後添加二苯基乙烯 (DPE) 及 SBL 引發劑以產生亮紅色。將第一及第二單體 (「單體 A」及「單體 B」) 供應至反應器中且攪拌內含物六小時。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 M_n ，藉由 GPC 分析沈澱之聚合物。向反應器中添加第三單體 (「單體 C」) 且在 -78°C 下攪拌混合物四小時。隨後在無氧甲醇中淬滅反應物等分試樣。反應產物在甲醇中沈澱出來，以產生粉末狀白色沈澱物，其在烘箱中在 50°C 下真空乾燥八小時以產生乾燥聚合物作為聚合物 P-21 及 P-22。

實例 36-38：

【0080】 使用表 3 中闡述之材料及量合成聚合物 P-23 至 P-25。將單體及溶劑冷凍-泵送-解凍三次以移除氧。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。將約 7-10 重量%固體之反應濃度所需之量之 THF 轉移至含有預先乾燥之 LiCl 之反應器中。內含物在乾冰/異丙醇浴中冷卻至 -78°C 。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°C ，隨後添加二苯基乙烯 (DPE) 及 SBL 引發劑以產生亮紅色。將第一單體 (「單體 A」) 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
添加第二單體（「單體 B」）且在 -78℃ 下攪拌混合物四小時。
在無氧甲醇中收集反應物等分試樣。針對 Mn，藉由 GPC 分
析聚合物。向反應器中添加第三單體（「單體 C」）且在 -78℃
下攪拌混合物四小時。隨後在無氧甲醇中淬滅反應物等分試
樣。反應產物在甲醇中沈澱出來，以產生粉末狀白色沈澱物，
其在烘箱中在 50℃ 下真空乾燥八小時以產生乾燥聚合物作為
聚合物 P-23 至 P-25。

表 3

實例	嵌段共聚物	Mn	PDI	Mn Target	SBL	DPE	單體 A	單體 B	單體 C
28	P-15	57k	1.04	3.5k	0.5 mL (0.43 M)	0.08 g (100%)	M2 (17.25 g)	M21 (0.75 g)	
29	P-16	56k	1.03	3.5k	0.5 ml (0.43 M)	0.08 g (100%)	M2 (17.25 g)	M20 (0.75 g)	
30	P-17	60k	1.05	3.5k	1.15 mL (0.37 M)	0.16 g (73%)	M2 (18.5 g)	M17 (1.5 g)	
31	P-18	100k	1.05	3.5k	0.52 mL (0.37 M)	0.07 g (73%)	M2 (19.32 g)	M17 (0.68 g)	
32	P-19	56.5k	1.07	3.5k	0.73 mL (0.685 M)	0.19 g (73%)	M5 (28.3 g)	M17 (2.0 g)	
33	P-20	60k	1.08	3.5k	1.28 mL (0.37 M)	0.17 g (73%)	M4 (28.3 g)	M17 (1.65 g)	
34	P-21	30k	1.04	3.5k	2.42 mL (0.37 M)	0.33 g (73%)	M1 (13.43 g)	M13 (13.43 g)	M17 (2.42 g)
35	P-22	50k	1.05	3.5k	1.01 ml (0.37 M)	0.14 g (73%)	M1 (4.67 g)	M16 (14.02 g)	M17 (1.32 g)
36	P-23	60k*	1.2	3.5k	0.85 ml (0.37 M)	0.12 g (73%)	M5 (15.75 g)	M13 (3.15 g)	M17 (1.1 g)
37	P-24	67k*	1.03	3.5k	0.95 ml (0.45 M)	0.12 g (100%)	M1 (17.87 g)	M14 (10.64 g)	M17 (1.49 g)

實例	嵌段共聚物	Mn	PDI	Mn Target	SBL	DPE	單體 A	單體 B	單體 C
					M)		g)		
38	P-25	95k*	1.09	3.5k	0.68 ml (0.45 M)	0.08 g (100%)	M1 (18.27 g)	M13 (10.66 g)	M17 (1.07 g)

Mn=不含氮嵌段之 Mn；PDI=不含氮嵌段之 PDI；Mn Target=基於反應物饋料電荷計算之含氮嵌段之 Mn；SBL=第二丁基鋰；DPE=二苯基乙烯；*由非含氮嵌段形成之嵌段之 Mn。

實例 39（比較性）：

【0081】 將 21 g PGMEA 裝入 3 頸部 100 ml 圓底燒瓶中且在氮氣吹掃下加熱至 90℃。17.1 g 單體 M2 及 0.9 g 單體 M17 預先溶解於 12.0 g PGMEA 中。0.9 g V601 引發劑（Wako Specialty Chemicals）溶解於 8.0 g PGMEA 中。將單體及引發劑在兩小時時段內皆供應至反應器中。隨後再維持內含物兩小時，隨後使反應混合物冷卻至環境溫度。聚合物在甲醇中沈澱出來且在真空烘箱中在 50℃ 下乾燥 8 小時，以提供聚合物 P-26，其目標 Mw 為 10 k。

實例 40（比較性）：

【0082】 500 g THF 在乾冰/異丙醇浴中冷卻至 -78℃。THF 用含第二丁基鋰（SBL）之 0.7 M 環己烷滴定。使反應物批料升溫至室溫直至其綠色完全消失。反應浴再次冷卻至 -78℃，隨後添加 0.17 g 二苯基乙烯（100%）及 1.39 g SBL（0.45 M 於環己烷中）引發劑，從而產生亮紅色。將 50.0 g 單體 M2 供應至反應器中且再攪拌內含物四小時。隨後用無氧甲醇淬滅反應物。內含物在甲醇中沈澱出來，以產生粉末狀白色沈澱物。沈澱物在烘箱中在 50℃ 下真空乾燥 8 小時，以提供聚合物 P-27，其 Mn 為 60 k。

圖案處理組合物製備方法：

【0083】 藉由在 2-庚酮中以可形成 3 重量%溶液之量溶解表 4 中闡述之聚合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 4

實例	圖案處理組合物	聚合物編號	聚合物
41	PTC-1	P-1	P(M1)- <i>b</i> -P(M17)
42	PTC-2	P-2	P(M3)- <i>b</i> -P(M17)
43	PTC-3	P-3	P(M5- <i>r</i> -M13)- <i>b</i> -P(M17)
44	PTC-4	P-4	P(M5- <i>r</i> -M4)- <i>b</i> -P(M17)
45	PTC-5	P-5	P(M5- <i>r</i> -M8)- <i>b</i> -P(M17)
46	PTC-6	P-6	P(M7)- <i>b</i> -P(M17)
47	PTC-7	P-7	P(M9)- <i>b</i> -P(M17)
48	PTC-8	P-8	P(M1- <i>r</i> -M10)- <i>b</i> -P(M17)
49	PTC-9	P-9	P(M1- <i>r</i> -M11)- <i>b</i> -P(M17)
50	PTC-10	P-10	P(M1- <i>r</i> -M12)- <i>b</i> -P(M17)
51	PTC-11	P-11	P(M2)- <i>b</i> -P(M22)
52	PTC-12	P-12	P(M2)- <i>b</i> -P(M18)
53	PTC-13	P-13	P(M2)- <i>b</i> -P(M19)
54	PTC-14	P-14	P(M6)- <i>b</i> -P(M1)- <i>b</i> -P(M17)
55	PTC-15	P-15	P(M2)- <i>b</i> -P(M21)
56	PTC-16	P-16	P(M2)- <i>b</i> -P(M20)
57	PTC-17	P-17	P(M2)- <i>b</i> -P(M17)
58	PTC-18	P-18	P(M2)- <i>b</i> -P(M17)
59	PTC-19	P-19	P(M5)- <i>b</i> -P(M17)
60	PTC-20	P-20	P(M4)- <i>b</i> -P(M17)
61	PTC-21	P-21	P(M1- <i>r</i> -M13)- <i>b</i> -P(M17)
62	PTC-22	P-22	P(M1- <i>r</i> -M16)- <i>b</i> -P(M17)
63	PTC-23	P-23	P(M5)- <i>b</i> -P(M13)- <i>b</i> -P(M17)
64	PTC-24	P-24	P(M14)- <i>b</i> -P(M1)- <i>b</i> -P(M17)
65	PTC-25	P-25	P(M13)- <i>b</i> -P(M1)-P(M17)
66 (比較性)	PTC-26	P-26	P[(M2)- <i>r</i> -(M17)]
67 (比較性)	PTC-27	P-27	P(M2)

光微影加工：

實例 68-80：

【0084】 以如下方式製備及加工具有刻線/空間圖案之矽晶片。提供在 1350 Å 有機底層上具有 220 Å 含矽抗反射塗料（ SiARC ）層之雙層堆疊之八吋矽晶片。在雙層堆疊上塗佈表 5 中指定之光阻組合物且在 TEL CLEAN TRACK™ 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。對每個晶片在多種劑量下使用 ASML 1100 掃描儀使光阻層曝光，所述掃描儀之數值孔徑（NA）為 0.75 且藉由包含刻線/空間圖案之光罩進行 Dipole-35Y 發光，所述刻線/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）顯影劑使光阻層顯影，以跨越晶片形成具有 150 nm 間距及各種關鍵尺寸（CD）之刻線/空間圖案。藉由 SEM 觀測一個抗蝕劑圖案化晶片作為未經進一步加工之對照物，且量測各刻線之間之平均間隔（ 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 5 中指定之各別圖案處理組合物外塗佈其他晶片。圖案化晶片在 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刻線之間之平均間隔（ CD_f ）。計算圖案處理組合物之平均收縮量 $\Delta CD (=CD_i - CD_f)$ 。結果展示於表 5 中。圖 2-4 分別提供圖案處理組合物 PTC-17、24 及 25 在圖案處理之前及之後的 CD 與曝光量之曲線。對於本發明之組合物，所量測之範圍內各劑量下之收縮量（ ΔCD ）實質上恆定，表明圖案處理方法及組合物之低鄰近偏差。

表 5

實例	光阻組合物	圖案處理組合物	聚合物	收縮量 (nm)
68	A	PTC-1	P-1	21.5
69	B	PTC-8	P-8	8.2
70	B	PTC-9	P-9	11.9
71	B	PTC-10	P-10	12.6
72	B	PTC-11	P-11	8.9
73	B	PTC-12	P-12	8.5
74	B	PTC-13	P-13	1.2
75	B	PTC-14	P-14	15.5
76	B	PTC-15	P-15	20.7
77	B	PTC-16	P-16	17.6
78	B	PTC-17	P-17	24.0

實例	光阻組合物	圖案處理組合物	聚合物	收縮量 (nm)
79	B	PTC-24	P-24	18
80	B	PTC-25	P-25	22

光阻組合物 C = Epic™ 2385 (Dow Electronic Materials)。

實例 81-96：接觸孔圖案之 NTD 收縮

【0085】 以如下方式製備及加工具有接觸孔圖案之矽晶片。提供在 1350 Å 有機底層上具有 220 Å 含矽抗反射塗料 (SiARC) 層之雙層堆疊之八吋矽晶片。在雙層堆疊上塗佈表 6 中指定之光阻組合物且在 TEL CLEAN TRACK™ 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。對每個晶片在多種劑量下使用 ASML 1100 掃描儀使光阻層曝光，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) 顯影劑使光阻層顯影，以跨越晶片形成具有 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片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)。藉由在 TEL CLEAN TRACK™ LITHIUS™ i+塗佈器/顯影器上，在 1500 rpm 下旋塗來用表 6 中指定之各別圖案處理組合物外塗佈其他晶片。圖案化晶片在 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 $\Delta CD (=CD_i - CD_f)$ 。結果展示於表 6 中。圖 4-8 分別提供圖案處理組合物 PTC-18、19、20 及 22 在圖案處理之前及之後的 CD 與曝光量之曲線。所測試之範圍內各劑量下之收縮量 (ΔCD) 實質上恆定，表明本發明之圖案處

理組合物之低鄰近偏差。

表 6

實例	光阻組合物	圖案處理組合物	聚合物	收縮量 (nm)
81	A	PTC-1	P-1	22
82	C	PTC-2	P-2	15.7
83	C	PTC-3	P-3	14.9
84	C	PTC-4	P-4	21.1
85	C	PTC-5	P-5	15.5
86	C	PTC-6	P-6	17.6
87	C	PTC-7	P-7	12.1
88	B	PTC-17	P-17	18.9
89	C	PTC-18	P-18	17.4
90	C	PTC-21	P-21	14.6
91	C	PTC-19	P-19	21.0
92	B	PTC-20	P-20	20.9
93	B	PTC-22	P-22	15.4
94	B	PTC-23	P-23	20.0
95 (比較性)	B	PTC-26	P-26	3.7
96 (比較性)	B	PTC-27	P-27	0

光阻組合物 C=Epic™ 2385 (Dow Electronic Materials)。

【符號說明】

【0086】

- 100：基板
- 102：蝕刻層
- 104：光阻層
- 104'：抗蝕劑圖案
- 106：圖案化光遮罩
- 112：圖案處理組合物層
- 112'：抗蝕劑圖案之聚合物層

申請專利範圍

1. 一種圖案處理方法，其包括：
 - (a) 提供半導體基板，其在其表面上包括圖案化特徵；
 - (b) 向所述圖案化特徵施用圖案處理組合物，其中所述圖案處理組合物包括嵌段共聚物及溶劑，其中所述嵌段共聚物包括第一嵌段及第二嵌段，其中所述第一嵌段包括由第一單體形成之單元，所述第一單體包括烯系不飽和可聚合基團及氫受體基團，其中所述氫受體基團為含氮基團，且所述第二嵌段包括由第二單體形成之單元，所述第二單體包括烯系不飽和可聚合基團及環狀脂族基團；
 - (c) 自所述基板洗去殘餘圖案處理組合物，留下結合於所述圖案化特徵之所述嵌段共聚物；及
 - (d) 使用所述圖案化特徵及所述結合於所述圖案化特徵之所述嵌段共聚物作為蝕刻遮罩，以蝕刻下伏於所述圖案化特徵之層。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的圖案處理方法，其中所述圖案化特徵為光阻圖案。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述的圖案處理方法，其中所述光阻圖案由以下步驟形成，所述步驟包括：
 - (a1) 在所述半導體基板上塗覆光阻組合物之層，其中所述光阻組合物包括：樹脂，其包括酸可裂解離去基，所述酸可裂解離去基之裂解形成酸基團及/或醇基團；光酸產生劑；及溶劑；
 - (a2) 通過圖案化光遮罩使所述光阻層暴露於活化輻射；
 - (a3) 加熱所述光阻層，其中由所述酸產生劑產生之酸引

起所述酸可裂解離去基之裂解，從而形成所述酸基團及/
或所述醇基團；及

(a4) 用有機溶劑顯影劑使所述經曝光之光阻組合物層顯影，以便形成包括酸基團及/或醇基團之光阻圖案。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的圖案處理方法，其中所述含氮基團選自胺、醯胺及吡啶。
5. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的圖案處理方法，其中所述第一單體為甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯或乙烯基吡啶。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的圖案處理方法，其中所述環狀脂族基團為單環的。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的圖案處理方法，其中所述環狀脂族基團為多環的。
8. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的圖案處理方法，其中所述環狀脂族基團選自視情況經取代之環己基、視情況經取代之金剛烷基及視情況經取代之降冰片基中之一或多種。
9. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的圖案處理方法，其中所述第二嵌段包括由第三單體形成之單元，所述第三單體包括烯系不飽和可聚合基團，且所述第二單體與所述第三單體不同。
10. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的圖案處理方法，其中所述嵌段共聚物包括第三嵌段，其包括由第四單體形成之單元，所述第四單體包括烯系不飽和可聚合基團。

11. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的圖案處理方法，其中所述第一嵌段不含酸不穩定基團。
12. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的圖案處理方法，其中所述嵌段共聚物不含氟烷基。

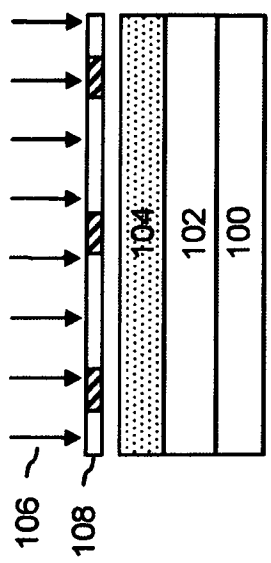


圖1A

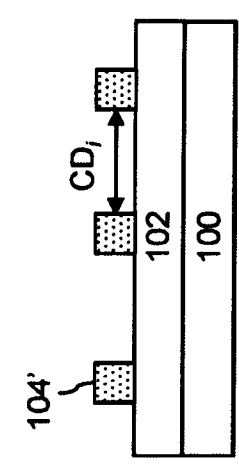


圖1B

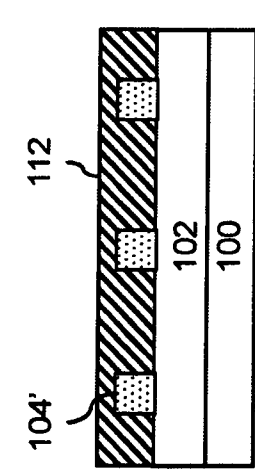


圖1C

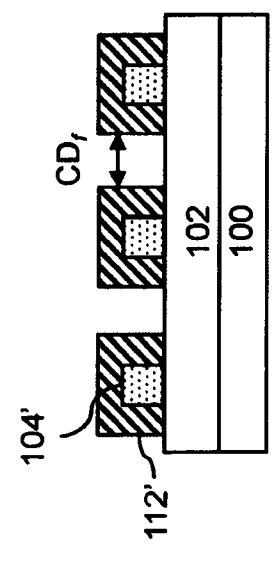


圖1D

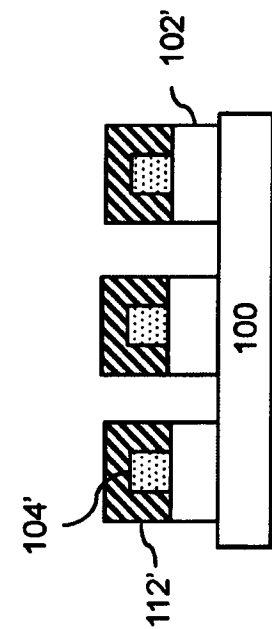


圖1E

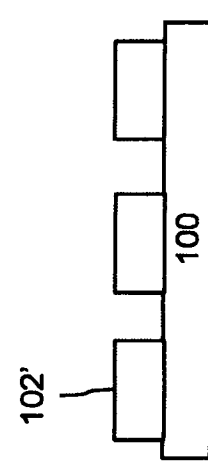


圖1F

圖式

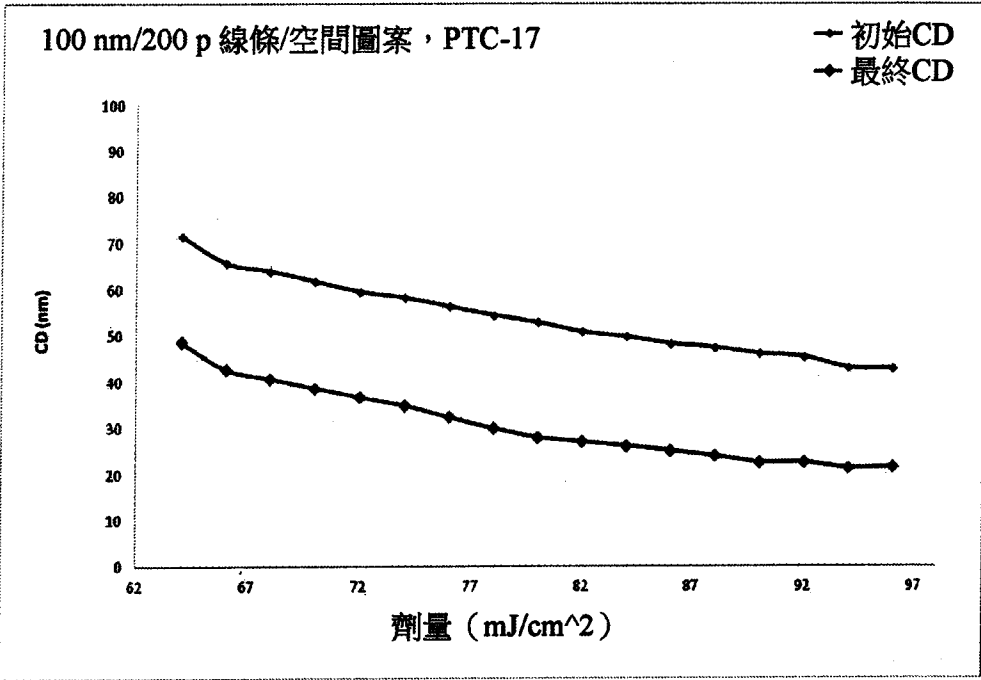


圖2

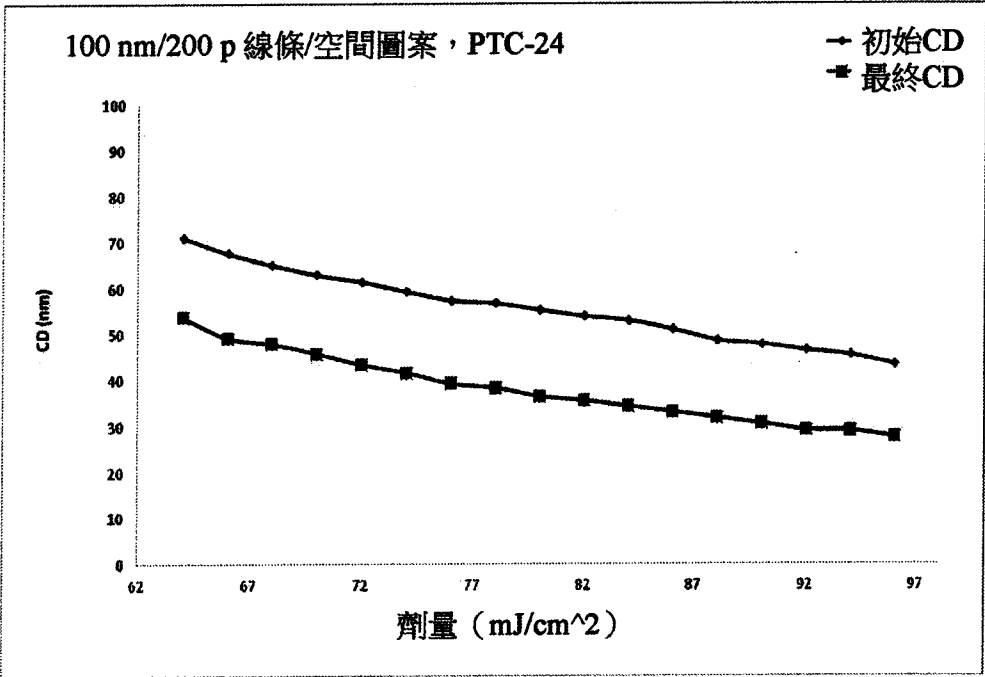


圖3

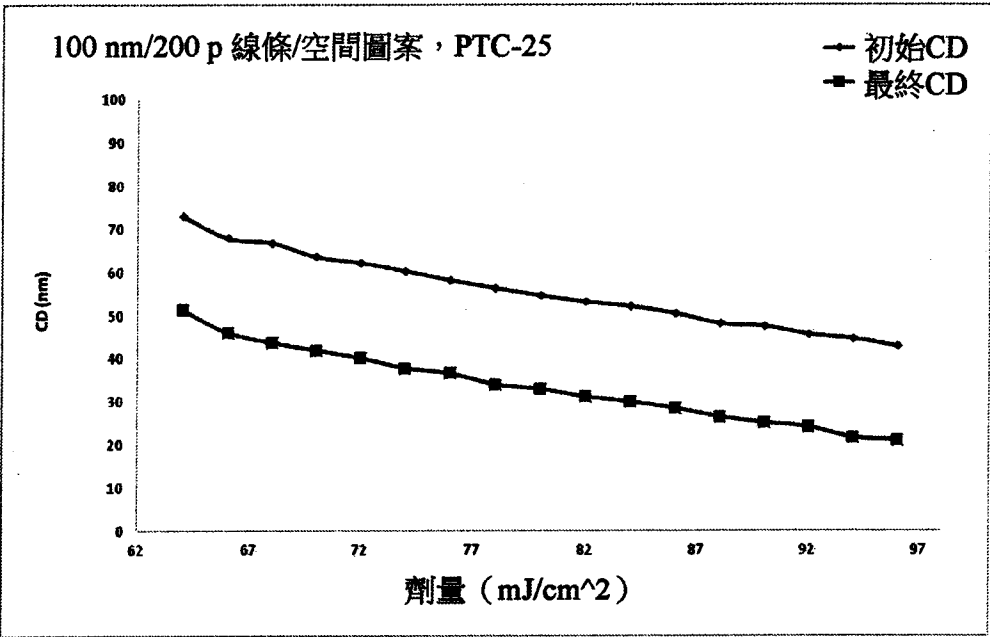


圖4

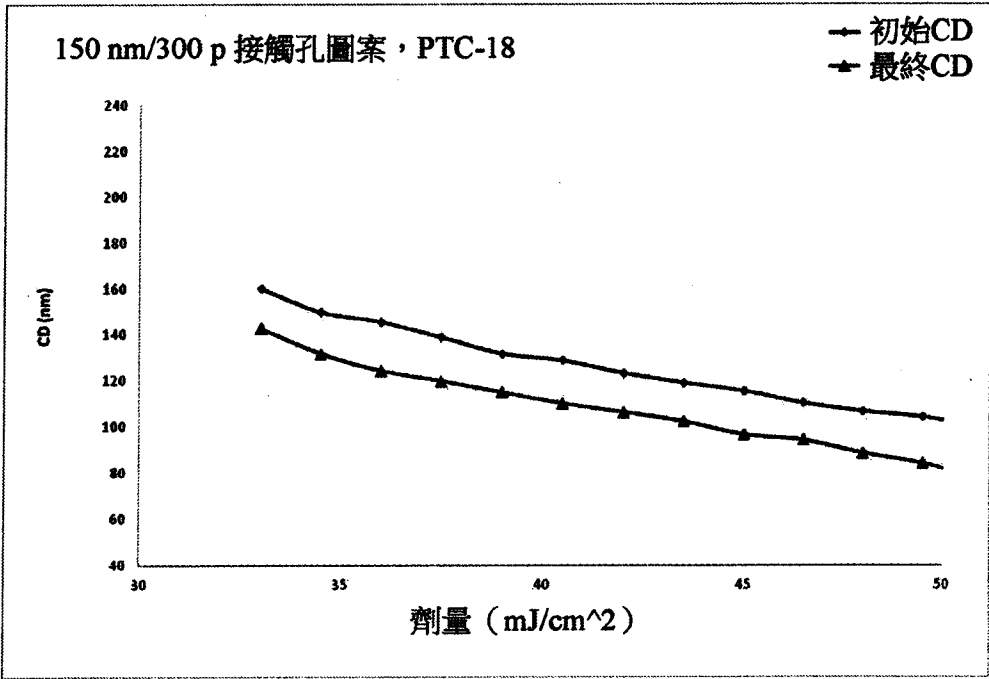


圖5

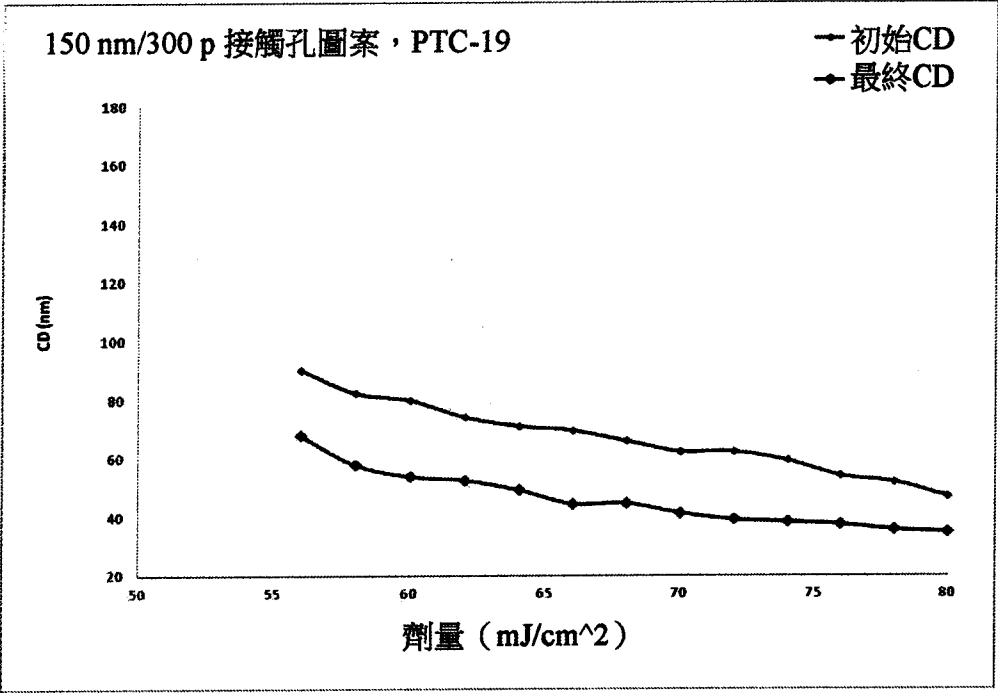


圖6

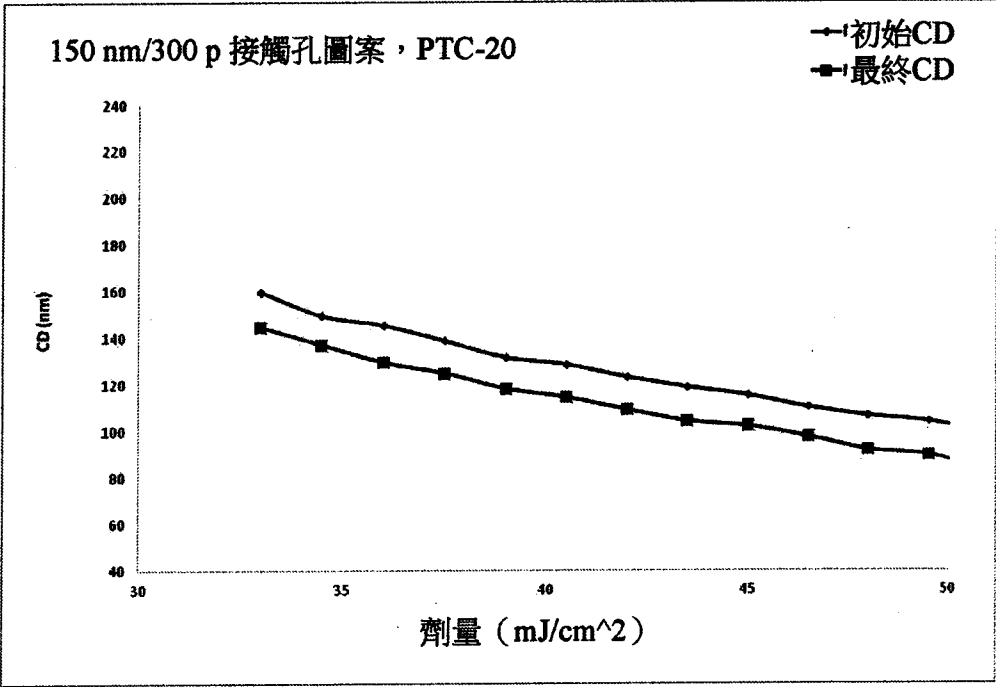


圖7

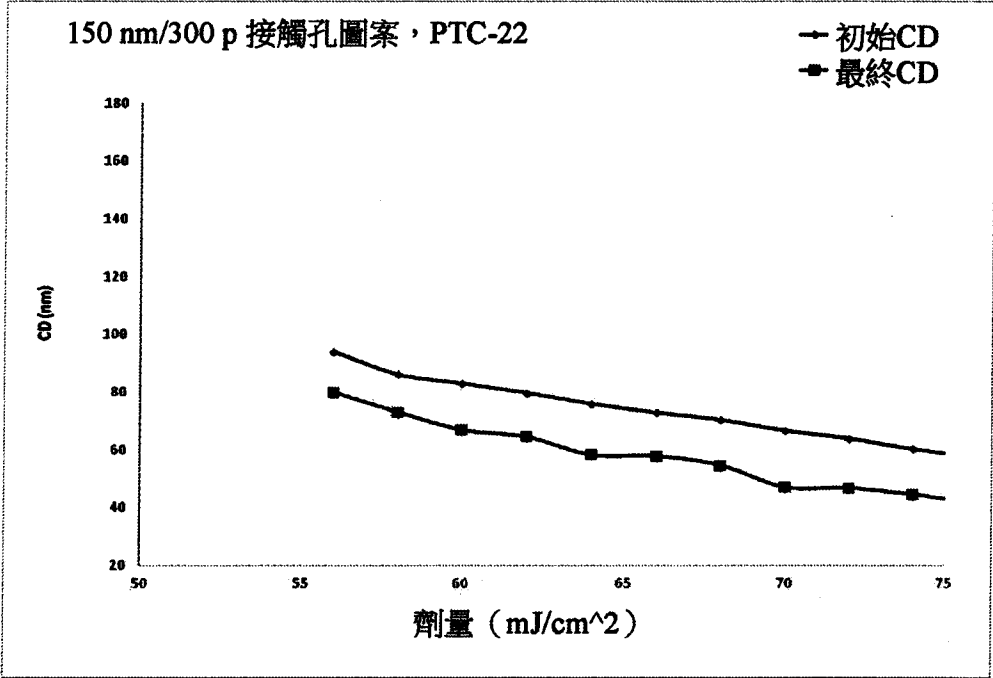


圖8