



(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 I557794 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 11 日

(21) 申請案號：102102056

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 18 日

(51) Int. Cl. : **H01L21/306 (2006.01)**

(30) 優先權：2012/01/23 日本 2012-011202

(71) 申請人：東京威力科創股份有限公司 (日本) TOKYO ELECTRON LIMITED (JP)  
日本

(72) 發明人：西村榮一 NISHIMURA, EIICHI (JP)；小嗣義 KOTSUGI, TADASHI (JP)；山下扶美子 YAMASHITA, FUMIKO (JP)

(74) 代理人：周良謀；周良吉

(56) 參考文獻：

TW 200925670A

TW 201126573A

CN 101443371A

審查人員：李秋峰

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：16 共 47 頁

(54) 名稱

蝕刻方法及蝕刻裝置

ETCHING METHOD AND ETCHING DEVICE

(57) 摘要

本發明的目的在於，將以嵌段共聚物之自組裝所形成的週期圖案之蝕刻條件最佳化。

為達成上述之目的，本發明提供一種蝕刻方法，其係蝕刻以使可進行自組裝的嵌段共聚物之第 1 聚合物及第 2 聚合物進行自組裝而形成的週期圖案的方法，特徵包含：將氣體導入處理室內的步驟；以使離子能量大多分布在小於產生該第 1 聚合物的蝕刻良率之離子能量分布，且在產生該第 2 聚合物的蝕刻良率之離子能量分布以上的範圍內的方式，設定高頻波電源之頻率，並從高頻波電源將高頻波電力供給至處理室內的步驟；以及藉由該高頻波電力從導入該處理室內的氣體產生電漿，並使用產生的電漿，蝕刻載置於載置台 16 上之被處理體上的該週期圖案的步驟。

To improve the etching conditions for periodic patterns formed by the self-assembly of block polymers.

A method of etching a periodic pattern formed by self-assembly of a first polymer and second polymer of a self-assembling block copolymer, the method comprising: a step of introducing a gas into a processing chamber, a step of supplying a high-frequency power from a high-frequency power source to the processing chamber at a frequency set within a range from not less than the ion energy distribution that produces the etching yield of the second polymer to less than the ion energy distribution that produces the etching yield of the first polymer, thus achieving a broad distribution of ion energy, and a step of generating a plasma from the gas introduced into the processing chamber using the high-frequency power, and using the generated plasma to etch the periodic pattern on the processing target object mounted on a susceptor 16.

指定代表圖：

裝置	裝置 S	裝置 T	裝置 U	裝置 R
種類	CCP	GCP	CCP	ICP
RF 上部 [MHz]	無	60	無	27.12
RF 下部 [MHz]	100	無	40	無
PS 形狀 (俯視)				
剖面圖	 A-A 剖面	 B-B 剖面	 C-C 剖面	 D-D 剖面
垂直性	○	○	○	○
選擇比	○	○	△	○
臨界尺寸損失	○	△	○	△

圖 11

## 發明摘要

※ 申請案號：102102056

※ 申請日：102. 1. 18

※IPC 分類：

H01L21/306 2006.01

## 【發明名稱】(中文/英文)

蝕刻方法及蝕刻裝置/ETCHING METHOD AND ETCHING DEVICE

## 【中文】

本發明的目的在於，將以嵌段共聚物之自組裝所形成的週期圖案之蝕刻條件最佳化。

為達成上述之目的，本發明提供一種蝕刻方法，其係蝕刻以使可進行自組裝的嵌段共聚物之第1聚合物及第2聚合物進行自組裝而形成的週期圖案的方法，特徵包含：將氣體導入處理室內的步驟；以使離子能量大多分布在小於產生該第1聚合物的蝕刻良率之離子能量分布，且在產生該第2聚合物的蝕刻良率之離子能量分布以上的範圍內的方式，設定高頻波電源之頻率，並從高頻波電源將高頻波電力供給至處理室內的步驟；以及藉由該高頻波電力從導入該處理室內的氣體產生電漿，並使用產生的電漿，蝕刻載置於載置台16上之被處理體上的該週期圖案的步驟。

## 【英文】

To improve the etching conditions for periodic patterns formed by the self-assembly of block polymers.

A method of etching a periodic pattern formed by self-assembly of a first polymer and second polymer of a self-assembling block copolymer, the method comprising: a step of introducing a gas into a processing chamber, a step of supplying a high-frequency power from a high-frequency power source to the processing chamber at a frequency set within a range from not less than the ion energy distribution that produces the etching yield of the second polymer to less than the ion energy distribution that produces the etching yield of the first polymer, thus achieving a broad distribution of ion energy, and a step of

generating a plasma from the gas introduced into the processing chamber using the high-frequency power, and using the generated plasma to etch the periodic pattern on the processing target object mounted on a susceptor 16.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（11）圖。

**【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)

蝕刻方法及蝕刻裝置/ETCHING METHOD AND ETCHING DEVICE

## 【技術領域】

### 【0001】

本發明係關於一種蝕刻方法及蝕刻裝置。

## 【先前技術】

### 【0002】

爲了實現半導體元件的更細微化，必須更降低使用至今的微影技術的細微加工所得到的臨界尺寸。爲實現此目的，正進行次世代曝光技術的EUV(extreme ultraviolet)的開發。在EUV中，使用例如13.5nm的非常短的波長。因此，在EUV中，光源波長與以往的UV光源波長相比，明顯較短，故具有邁向量產化的技術障壁，且有例如曝光時間較長等問題。因此，期望開發一種無須等待EUV次世代曝光技術之開發的技術，以提供更微細化之元件的製造方法。

### 【0003】

於是，在專利文獻1中，作爲自發組織成有序圖案的自組裝(self-assembled)材料之一種的自組裝嵌段共聚物(BCP：block copolymer)正受到注目。具體而言，係將嵌段共聚物層塗佈至下層膜，該嵌段共聚物層具有互不混和的二種以上之聚合物嵌段成分A、B的嵌段共聚物。之後藉由熱處理(退火)，在聚合物嵌段成分A、B之間發生自發性相分離。而所得到的奈米尺寸的構造單位所形成的有序圖案，可有效地提供更細微化的元件。

### 【0004】

專利文獻2中，提出一種嵌段共聚物的圖案化加工以作爲貫通孔的形成方法，其在作爲22nm以下之微細化的製程中，在孔距更爲狹小的情況下，得到適當且均一的臨界尺寸(CD：Critical Dimension)。

**【0005】**

如上所述，由嵌段共聚物的圖案化形成的構造單位的尺寸通常在10奈米的範圍內，使用以往的微影技術係非常難以實現的。

**【0006】**

更進一步，以嵌段共聚物所形成的構造單位，因為適用於以往的半導體，光學及磁性製程，故可輕易地與半導體，光學及磁性元件組合。

**【先前技術文獻】****【專利文獻】****【0007】**

**【專利文獻1】** 日本特開2007-208255號公報

**【專利文獻2】** 日本特開2010-269304號公報

**【發明內容】****【發明欲解決之課題】****【0008】**

像這樣，在現今使用的微影技術中，將具有難以實現之臨界尺寸的嵌段共聚物之構造體作為蝕刻遮罩，以進行蝕刻的情況中，例如具有下述的情形：相較於自組裝之開口CD值的誤差，以蝕刻加工的精度誤差較大。因此最後所得到的蝕刻圖案之尺寸的不均勻性係無法容許地。

**【0009】**

然而，專利文獻1、2中，並未揭示在蝕刻聚合物嵌段成分A、B中的任一成分形成週期圖案時，為了避免使用蝕刻加工之精度的誤差變大，而使蝕刻時的條件最佳化的技術內容。意即，專利文獻1、2中，並未揭示任何在蝕刻聚合物嵌段的構造體時，用來降低使用蝕刻加工之精度誤差的技術，亦並未對於以蝕刻加工的精度誤差大於自組裝誤差的問題採取任何對策。

**【0010】**

對於上述的問題，本發明的目的在於，提供一種蝕刻方法及蝕刻裝置，其可將以嵌段共聚物的自組裝所形成之週期圖案的蝕刻條件最佳化。

**【解決課題之方式】**

**【0011】**

爲了解決上述課題，本發明的一態樣，係蝕刻週期圖案的方法，該週期圖案，係由使可進行自組裝的嵌段共聚物之第1聚合物及第2聚合物進行自組裝所形成，其特徵爲包含：將氣體導入處理室內的步驟；以使離子能量大多分佈於比產生該第1聚合物之蝕刻良率的離子能量分布更小，且在產生該第2聚合物之蝕刻良率的離子能量分布以上的範圍內的方式設定高頻波電源之頻率，且從該高頻波電源將高頻波電力供給至該處理室內的步驟；以及藉由該高頻波電力從導入該處理室內的氣體產生電漿，並使用產生的電漿來蝕刻載置於載置台上的被處理體之上的該週期圖案的步驟。

**【0012】**

該第1聚合物及該第2聚合物爲2種有機聚合物，亦可使用該蝕刻去除該第2聚合物，而以該第1聚合物形成圖案。

**【0013】**

該第1聚合物爲聚苯乙烯，該第2聚合物亦可爲甲基丙烯酸甲酯。

**【0014】**

從該高頻波電源供給至處理室內的高頻波電力，亦可施加於作爲該載置台的下部電極。

**【0015】**

該蝕刻方法，亦可在該下部電極與上部電極之間設置間隔的平行平板型電漿處理裝置的該處理室內實行。

**【0016】**

亦可使該高頻波電源的頻率爲60MHz以上，並將電力供給至該處理室內。

**【0017】**

亦可藉由離子能量大多分布於15eV以上的該高頻波電源的頻率，將電力供給至該處理室內。

**【0018】**

亦可藉由離子能量大多分部於30eV以下的該高頻波電源的頻率，將電力供給至該處理室內。

**【0019】**

從該高頻波電源所供給的高頻波亦可為單一波。

**【0020】**

用於該蝕刻的氣體亦可包含氧原子。

**【0021】**

另外，為了解決上述問題，本發明之另一態樣為一種蝕刻裝置，其蝕刻由下述方式形成的週期圖案：使可進行自組裝的嵌段共聚物之第1聚合物及第2聚合物進行自組裝；其特徵為包含：將氣體導入處理室內的機構；高頻波電源，其以使離子能量大多分布在小於產生該第1聚合物之蝕刻良率的離子能量分布，且在產生該第2聚合物之蝕刻良率的離子能量分布以上的範圍內的發法設定頻率，並將高頻波電力供給至該處理室內；氣體供給源，其將氣體供給至該處理室內；控制部，其控制蝕刻，藉由使用該高頻波電源供給的高頻波電力來從導入該處理室內的氣體產生電漿，並使用所產生的電漿，對載置於載置台上的被處理體上的該週期圖案進行蝕刻。

**【發明之效果】**

**【0022】**

若根據以上所說明的本發明，可將以嵌段共聚物的自組裝所形成之週期圖案的蝕刻條件最佳化。

**【圖式簡單說明】**

**【0023】**

**【圖1】**係表示一實施態樣之電漿處理裝置的整體構成的縱剖面圖。

**【圖2】**係表示使用一實施態樣之變換函數的圖。

**【圖3】**係表示在單頻RF偏壓法中的離子能量分布及離子響應電壓的圖。

**【圖4】**係表示有機薄膜A、B之蝕刻良率的離子能量相依性的圖。

**【圖5】**係說明聚苯乙烯PS及甲基丙烯酸甲酯PMMA的自組裝化的圖。

**【圖6】**圖6(a)及圖6(b)，係說明將聚苯乙烯PS及甲基丙烯酸甲酯PMMA之相分離構造應用於半導體圖案的圖。

**【圖7】**(a)~(g)係說明對嵌段共聚物中一方的聚合物進行選擇性蝕刻之步驟的圖。

【圖8】係用以說明相分離構造之週期的圖。

【圖9】係表示預定圖案與自組裝誤差降低係數之關係的圖。

【圖10】(a)~(c)係用以說明臨界尺寸損失、垂直性、選擇比的圖。

【圖11】係表示使用一實施態樣中的各裝置施加頻率與PS形狀的檢驗結果的圖。

【圖12】係表示使用一實施態樣之ICP電漿蝕刻裝置的離子能量分布之頻率相依性的圖。

【圖13】係表示一實施態樣之CCP電漿蝕刻裝置的離子能量分布之頻率相依性的圖。

【圖14】圖14(a)~圖14(c)係表示高頻波功率與PS形狀之關係的電子顯微鏡影像，圖14(d)係表示一實施態樣之CCP電漿蝕刻裝置的離子能量分布之能量相依性的圖。

【圖15】係表示一實施態樣之ICP電漿蝕刻裝置的離子能量分布之能量相依性的圖。

【圖16】圖16(a)係表示入射晶圓的離子能量分布之頻率相依的圖，圖16(b)係表示離子能量分布根據離子種類相異的圖，圖16(c)係算出氧電漿之離子能量分布的圖。

## 【實施方式】

### 【0024】

以下參照附圖，就本發明之實施態樣進行說明。又，本說明書及圖式中，就實際上具有相同功能構成的構成元件，藉由附上相同的符號，省略重複說明。

### 【0025】

#### [電漿處理裝置的整體構成]

首先，就本發明之一實施態樣之電漿處理裝置的整體構成，參照圖1進行說明。圖1表示本發明之一實施態樣中的電漿處理裝置的構成。電漿處理裝置1係施加方式為下部雙頻率及上部單頻率的電容耦合型電漿蝕刻裝置，其具有例如以表面進行鋁陽極處理(陽極氧化處理)的鋁所形成的圓筒型真空腔室(處理容器)10。腔室10接地。

**【0026】**

腔室10的底部上，隔著陶瓷等的絕緣板12配置了圓柱狀的載置台支持台14，在該載置台支持台14上設有例如鋁所形成的載置台16。載置台16構成下部電極，且其上方載置作為被處理體的例如半導體晶圓W(以下稱為晶圓W)。

**【0027】**

載置台16的頂面上，設置用來以靜電吸附力保持晶圓W的靜電夾頭18。此靜電夾頭18，係將導電膜所形成的夾頭電極20夾入一對絕緣層或是絕緣墊之間者，電極20透過開關24與直流電源22連接。藉由從直流電源22而來的直流電壓，可以靜電力將晶圓W吸附並且保持於靜電夾頭18上。在靜電夾頭18的周圍，載置台16的頂面，配置例如由矽所形成的聚焦環26，其用以提升蝕刻的表面均勻性。載置台16以及載置台支持台14的側面，貼附了例如石英所形成的圓筒狀的內壁零件28。

**【0028】**

載置台支持台14的內部，設置了例如在圓周方向上延伸的冷媒室或是冷媒通路30。此冷媒通路30，藉由外置的冷卻單元(圖中未顯示)，透過配管32a、32b循環供給既定溫度的冷媒，例如冷卻水cw。藉由冷媒cw的溫度，可控制載置台16上之晶圓W的處理溫度。更進一步，從傳熱氣體供給機構(圖中未顯示)而來的傳熱氣體，例如(He)氣體，透過氣體供給線34，供給至靜電夾頭18的頂面與晶圓W的背面之間。

**【0029】**

載置台16，分別透過下部匹配器40、42及下部供電棒44、46與用以產生電漿的第1高頻波電源36及用以吸引離子的第2高頻波電源38電性連接。

**【0030】**

第1高頻波電源36，輸出適用於產生電漿且頻率較高的第1高頻波，例如60MHz，100MHz。另一方面，第2高頻波電源38，輸出適用於將電漿的離子吸引至載置台16上的晶圓W且頻率較低的第2高頻波，例如0.8MHz。

**【0031】**

載置台16的上方，與該載置台平行對向地設置了上部電極48。該上部電極48，係由具有多數氣體孔50a且由例如Si、SiC等半導體材料所形成的電

極板50，及可脫附地支持電極板50的電極支持體52所構成，該上部電極48隔著環狀的絕緣體54安裝於腔室10的上部。電極支持體52，係由導電材料所形成，該導電材料為例如表面經過鋁陽極處理的鋁。此上部電極48與載置台16之間設置了電漿產生空間或是處理空間PS。環狀絕緣體54，由例如氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )所形成，其氣密式地阻塞上部電極48的外周面與腔室10的側壁之間間隙，並在非接地的狀態下，物理性地支持上部電極48。

#### 【0032】

電極支持體52，其內部具有氣體緩衝室56，同時，其底面具有從氣體緩衝室56連通至電極板50之氣體孔50a的多數氣體通氣孔52a。氣體緩衝室56，透過氣體供給管58與處理氣體供給源60連接，氣體供給管58上設有質量流量控制器(MFC)62以及開閉閥64。若由處理氣體供給源60將既定的處理氣體導入氣體緩衝室56，則處理氣體以噴淋狀，由電極板50的氣體孔50a朝向載置台16上之晶圓W，噴出至處理空間PS。上部電極48，藉此兼作將處理氣體供給至處理空間PS的沖淋頭。

#### 【0033】

在上部電極48中，透過上部匹配器68以及上部供電導體例如供電棒70與用於電漿激發的第3高頻波電源66電性連接。第3高頻波電源66，輸出第3高頻波。又，通常在27MHz~300MHz的範圍內選擇用於產生電漿的第3高頻波頻率。

#### 【0034】

在載置台16以及載置台支持台14與腔室10的側壁之間所形成的環狀空間為排氣空間，此排氣空間的底部設置了腔室10的排氣口72。該排氣口72透過排氣管74與排氣裝置76連接。排氣裝置76，具有渦輪分子泵等真空泵，其可將腔室10的內部，特別是處理空間PS減壓至期望的真空度。另外，腔室10的側壁上，安裝開閉晶圓W之搬入出口78的開門閥80。

#### 【0035】

設於腔室10外部的可變直流電源82的一邊的端子，意即輸出端子，透過開關84以及直流供電線85與上部電極48電性連接。可變直流電源82，係以可輸出例如-2000~+1000V的直流電壓 $V_{DC}$ 的方式構成。可變直流電源82的另一邊的端子接地。在後述的控制部88的指示下，由DC控制器83所控制

可變直流電源82輸出(電壓，電流)的極性，絕對值及開關84之開啓/關閉的切換。

#### 【0036】

設置於直流供電線85途中的濾波電路86，係以下述方式構成：將從可變直流電源82而來的直流電壓 $V_{DC}$ 施加至上部電極48，另一方面，將從載置台12通過處理空間PS以及上部電極48而進入直流供電線85的高頻波流入接地線；以避免其流入可變直流電源82側。

#### 【0037】

另外，在腔室10內，於面向處理空間PS的適當之處，安裝例如由Si、SiC等導電性材料所形成的DC接地零件(圖中未顯示)。此DC接地零件，透過接地線(圖中未顯示)持續接地。

#### 【0038】

控制部88包含圖示中未顯示的中央處理器(CPU；Central Processing Unit)，唯讀記憶體(ROM；Read Only Memory)，隨機存取記憶體(RAM；Random Access Memory)；CPU依照記憶於例如RAM中的各種處方實行製程。

#### 【0039】

在相關構成的電漿處理裝置1中進行蝕刻，首先使閘門閥80開啓，並將保持於圖中未顯示的搬送手臂上的晶圓W搬入腔室10內。晶圓W，由圖中未顯示推針所保持，藉由使推針下降而將晶圓W載置於靜電夾頭18上。晶圓W搬入後，閘門閥80關閉，並從處理氣體供給源60將蝕刻氣體以既定的流量及流量比導入腔室10內，藉由排氣裝置76將腔室10內的壓力減壓至設定值。更進一步，從第1高頻波電源36，第2高頻波電源38及第3高頻波電源66，對載置台16供給既定能量的高頻波電力。另外，從直流電源22將直流電壓施加至靜電夾頭18的夾頭電極20，以將晶圓W固定於靜電夾頭18上。主要藉由從第1高頻波電源36供給的高頻波電力，將從沖淋頭以噴淋狀導入的蝕刻氣體電漿化，藉此以從電漿中產生的自由基與離子，蝕刻晶圓W的主面。另外，主要藉由從第2高頻波電源38供給的高頻波電力，可在朝向晶圓W的方向上吸引離子。

#### 【0040】

電漿蝕刻結束後，以推針抬升晶圓W並將其保持，使閘門閥80開啓，在搬送手臂進入腔室10內之後，使推針下降，並將晶圓W保持於搬送手臂上。接著，該搬送手臂退出至腔室10的外部，並藉由搬送手臂將下一片晶圓W搬入腔室10內。藉由反覆該處理來連續地處理晶圓W。

#### 【0041】

[離子的動作與離子能量分布]

此處，就電漿中離子的動作進行說明。藉由施加於離子鞘區域的鞘電壓 $V_s(t)$ 將從電漿而來的離子加速，使該離子入射晶圓W的表面。此時，入射離子的加速度或是能量，與當時的鞘電壓 $V_s(t)$ 之瞬時值(絕對值)相依。意即，鞘電壓 $V_s(t)$ 的瞬時值(絕對值)較大時，進入離子鞘內的離子，以較大的加速度或是動能入射晶圓W表面，鞘電壓 $V_s(t)$ 的瞬時值(絕對值)較小時，進入離子鞘內的離子以較小的加速度或是動能入射晶圓W表面。

#### 【0042】

在離子鞘內，離子在相對於鞘電壓 $V_s(t)$ 的100%以下的某個感度之下響應(加速運動)。該響應感度或是變數函數 $\alpha(f)$ ，如圖2所示，以與用於RF偏壓之高頻波的頻率 $f$ 成反比的方式變化，並以下式(1)表示。

#### 【0043】

$$\alpha(f) = 1 / \{ (cf_{ti})^{p+1} \}^{1/p} \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

其中， $c=0.3 \times 2\pi$ ， $p=5$ ， $\tau_i = 3s(M/2eV_s)$ ， $M$ 為離子的質量數， $s$ 為離子的鞘通過時間， $V_s$ 為鞘電壓。

#### 【0044】

因此，以下式(2)表示對離子鞘內的離子之加速有貢獻的淨鞘電壓，意即離子響應電壓 $V_i(t)$ 。

#### 【0045】

$$V_i(t) = \alpha(f)V_s(t) \cdot \cdot \cdot \cdot (2)$$

根據以上所表示的離子響應電壓 $V_i(t)$ ，可從下式(3)，以圖3所示的方法，計算並求得離子能量分布IED(Ion Energy Distribution)。

#### 【0046】

$$IED(E_i) \propto \sum_i (dV_i/dt_i) \cdot \cdot \cdot \cdot (3)$$

圖3係表示，使用作為偏壓電壓之較低頻率的單一高頻波的情況的IED

及離子響應電壓 $V_i(t)$ 。圖3的離子能量分布IED的寬度(能帶)，如從式(1)~式(3)所得知，頻率 $f$ 越低，其寬度越寬，頻率 $f$ 越高，其寬度越窄。

#### 【0047】

##### [蝕刻良率]

蝕刻良率，係在射入一個離子時，該一個離子對於蝕刻的貢獻程度。蝕刻良率越大，則1個離子對蝕刻的貢獻越大，蝕刻良率越小，則離子對蝕刻的貢獻越小。若蝕刻良率為0，則離子對蝕刻毫無貢獻。

#### 【0048】

圖4係離子入射2種有機薄膜A、B時，有機薄膜A、B相對於入射離子之能量的蝕刻良率的特性。

#### 【0049】

如圖4所示，例如以示意的方式描繪入射的單一氧離子的能量與有機薄膜A、B之蝕刻良率的關係。藉此，在離子能量降低的同時，蝕刻良率減少，而蝕刻良率在某離子能量以下急遽的減少。由於每種有機薄膜的蝕刻良率皆為不同，故即使是在相同的蝕刻條件下蝕刻有機薄膜A、B，其蝕刻速率亦不相同。此差異最明顯之處，係有機薄膜A的蝕刻良率急遽變為0的離子能量值 $E_2$ 後，馬上形成在其之下的離子能量值 $E_1$ 。因此，為了提高選擇比，宜以可得到使離子集中分布於臨界值 $E_1$ 附近之離子能量區域的離子能量分布特性的方式，將蝕刻條件最佳化。另外，宜以可得到使離子分布於離子能量值 $E_1 \sim E_1$ 之範圍的離子能量區域的離子能量分布特性的方式，將蝕刻條件最佳化。又，在離子能量 $E_0 \sim E_1$ 的範圍中，皆無法蝕刻有機薄膜A、B的任一方。另外，在離子能量 $E_2$ 以上，有機薄膜A、B的任一方雖皆被蝕刻，但其選擇比並不足夠。

#### 【0050】

以下，以聚苯乙烯PS作為表示有機薄膜A的第1聚合物，以甲基丙烯酸甲酯PMMA作為表示有機薄膜B的第2聚合物，並就形成圖案時的具體蝕刻製程進行說明。

#### 【0051】

##### [自組裝嵌段共聚物]

指向性自組裝技術(DSA: directed self-assembled)，係在下層膜上使嵌

段共聚物的第1聚合物及第2聚合物進行自組裝，以形成自組裝週期圖案。藉此，可製作比使用現在的微影技術更細微的圖案，藉由將此使用為蝕刻圖案，可進行比使用現今的微影技術之細微加工的臨界尺寸更低的細微加工。

#### 【0052】

首先，就嵌段共聚物的自組裝化，參照圖5進行說明。聚苯乙烯PS及甲基丙烯酸甲酯PMMA皆為一個分子的直徑為0.7nm的聚合物。

#### 【0053】

將含有互不混和的聚苯乙烯PS及甲基丙烯酸甲酯PMMA的嵌段共聚物層塗佈於下層膜上。此狀態下，以常溫(25°C)至300°C以下的溫度(低溫)，進行熱處理(退火)。一般而言，若以200°C~250°C進行熱處理，則嵌段共聚物層產生相分離。然而，若以高於300°C的高溫進行熱處理，聚苯乙烯PS及甲基丙烯酸甲酯PMMA非但不產生相分離，反而無規則地配置。另外，即使在相分離之後使溫度回到常溫，嵌段共聚物層亦保持在相分離狀態。

#### 【0054】

若各聚合物的聚合長度較短，則相互作用(斥力)變弱，且親水性變強。若聚合長度較長，則相互作用(斥力)變強，且疎水性變強。利用這樣的聚合物性質，例如，如圖6(a)及圖6(b)所示，可將聚苯乙烯PS及甲基丙烯酸甲酯PMMA的相分離構造應用於半導體圖案。圖6(a)係表示聚合物A與聚合物B之聚合長度大約相同時( $A=B$ )的相分離構造。藉此，因為各聚合物間的相互作用相同，若以250°C左右對嵌段共聚物層進行熱處理，則聚合物A與聚合物B進行自組裝，產生線狀的相分離。該相分離構造，可作為線與間隔(L/S)的週期圖案而應用在半導體製造圖案。

#### 【0055】

另外，圖6(b)係表示聚合物A與聚合物B的聚合長度相異程度較大時( $A>B$ )的相分離構造。藉此，聚合物A的相互作用(排斥力)較強，聚合物B的相互作用(排斥力)較弱。因為聚合物間之相互作用的強弱，故若以250°C左右的溫度對嵌段共聚物進行熱處理，則以聚合物A在外側，聚合物B在內側的自組裝的方式，產生孔洞形狀的相分離。此相分離構造，可應用於將孔洞作為週期圖案的半導體製造圖案。

**【0056】**

如上所述，在使嵌段共聚物的自組裝週期圖案於既定方向上，排列於同一直線上的情況中，形成線與間隔的圖案，在以一方的聚合物成分圍住另一方的聚合物成分的方式排列的情況下，形成孔洞的圖案。嵌段共聚物的相分離構造，除了線狀與孔洞狀以外，亦具有很多的構造，但若使用為半導體圖案，宜為以上的2種形狀。

**【0057】**

[以自組裝嵌段共聚物形成遮罩]

接著，藉由以上所說明的自組裝嵌段共聚物來製作遮罩的步驟，參照圖7(a)~圖7(g)進行說明。

**【0058】**

首先，圖7(a)之初期狀態的下層膜100上，塗佈圖7(b)所示的有機薄膜105。可以矽Si，氧化矽膜SiO<sub>2</sub>，有機薄膜(非晶碳薄膜，有機旋塗式玻璃(SOG；spin on glass)薄膜)等材料形成下層膜100。

**【0059】**

塗佈後，如圖7(c)所示，進行熱處理。加熱溫度的最佳值雖與有機薄膜的種類相關，但一般為200°C~300°C左右。此處，例如以250°C進行熱處理。熱處理後，有機薄膜105整體縮小(105a、105b)，且其表面形成碳成分變質的變質層105b。

**【0060】**

在該狀態下，如圖7(d)所示，藉由顯影化學性地去除變質層105b，形成其表面為非疎水性且非親水性之中性的中性膜105a。如同前述，若聚合長度較短則親水性較強，若聚合長度較長則疎水性較強。像這樣，在聚合物中，具有親水性強的種類與疎水性強的種類，故藉由使表面為中性，以使聚合物可以期望的形狀相分離。

**【0061】**

接著，如圖7(e)所示，在中性膜105a上塗佈聚合物層120。此時，在塗佈的聚合物層120上，含有作為第1聚合物的聚苯乙烯PS，及作為第2聚合物的甲基丙烯酸甲酯PMMA。因為即使沒有導引亦可進行相分離，故亦可具有導引，亦可不具有導引。亦可利用導引與下層膜的疎水性及親水性，來

控制塗佈之聚合物的相分離狀態。塗佈後，如圖7(f)所示，若以250°C對聚合物層120進行熱處理，則聚合物層120產生相分離，成為聚苯乙烯PS及甲基丙烯酸甲酯PMMA。CD的直徑，係以自組裝來決定的尺寸。

#### 【0062】

最後，如圖7(g)所示，對以自組裝而產生相分離的聚苯乙烯PS及甲基丙烯酸甲酯PMMA進行選擇性蝕刻，以去除甲基丙烯酸甲酯PMMA，形成聚苯乙烯PS的圖案。

#### 【0063】

[自組裝嵌段共聚物的圖案週期與誤差]

以圖8的式(4)表示嵌段共聚物之自組裝的圖案週期 $L_0$ 。

#### 【0064】

$$L_0 = a\chi^{1/6} N^{2/3} \dots (4)$$

此處， $a$ 表示單體的平均尺寸(直徑)， $\chi$ 表示聚合物之相互作用的大小， $N$ 表示聚合物的聚合度。

#### 【0065】

因此，自組裝之圖案週期 $L_0$ ，係與嵌段共聚物的分子尺寸相關的值，可形成比使用以往之微影技術的細微加工所能實現的臨界尺寸更低的圖案。

#### 【0066】

更進一步，就包含於以自組裝製程所形成之圖案中的誤差，參照圖9進行說明。圖9係表示以自組裝所形成之開口圖案的CD值。從該圖表中可得知，形成之圖案的CD值變得越小，則自組裝誤差降低係數的誤差越小。因此，形成之圖案的CD值越小，則CD值的不均勻性，意即包含於CD值中的誤差越小。意即，自組裝製程中，加工尺寸越小，包含於圖案中的誤差越小。在微影的情況中，通常是加工尺寸越小，則包含於圖案之誤差越大，與該情況相比，可期待在自組裝製程中，加工尺寸越小，越可期待更精密的圖案化。

#### 【0067】

如上所述，從嵌段共聚物的自組裝所得到的圖案週期 $L_0$ 來看，構造單位的尺寸一般在使用以往之微影技術難以實現的10奈米之範圍內。另外，

嵌段共聚物適用於以往的半導體、光學及磁性製程。因此，可輕易地將藉由嵌段共聚物形成的構造單位組合至半導體、光學及磁性元件中。更進一步，藉由嵌段共聚物，包含於自組裝之圖案中的誤差，隨著加工尺寸越小而變小。

#### 【0068】

藉此，在將具有微影技術中難以實現之尺寸的構造體作為蝕刻遮罩來進行蝕刻的情況中，相較於自組裝材料的代表尺寸，例如自組裝之開口CD值的誤差，使用蝕刻加工的精度誤差較大，故最後得到的圖案尺寸之不均勻性並無法被接受。

#### 【0069】

因此，在以下說明的本實施態樣之蝕刻方法中，藉由將嵌段共聚物的自組裝所形成的週期圖案之蝕刻條件最佳化，可將最後得到的圖案尺寸之不均勻性抑制在最小限度。意即，以使離子能量大多分佈在小於產生第1聚合物的蝕刻良率的離子能量分布，且在產生第2聚合物的蝕刻良率的離子能量分布以上的範圍內，也就是使離子能量值進入圖4的能量值 $E_1 \sim E_2$ 的範圍內的方式，設定高頻波電源的頻率，並從高頻波電源將高頻波電力供給至處理室內。特別是，如圖4所示，就可得到下述之離子能量分布特性的蝕刻條件進行討論，以謀求最佳化：該離子能量分布特性，係離子集中分佈於臨界值 $E_c$ 附近的離子能量區域，在該離子能量區域中，聚苯乙烯PS的蝕刻良率小於0，且甲基丙烯酸甲酯PMMA的蝕刻良率具有較大值。

#### 【0070】

[臨界尺寸損失、垂直性、選擇比]

評價以嵌段共聚物的自組裝之週期圖案的評價項目中，具有垂直性、選擇比及臨界尺寸損失。如圖10所示，臨界尺寸損失，係因為蝕刻不僅削減甲基丙烯酸甲酯PMMA，亦削減聚苯乙烯PS的側壁，使得圖案(聚苯乙烯PS的寬度)變細進而無法得到期望之CD值的狀態。圖10(a)中，產生臨界尺寸損失，而圖10(b)及圖10(c)中並未產生臨界尺寸損失。

#### 【0071】

垂直性，係聚苯乙烯PS的上部是否因為蝕刻而形成弧形的狀態。由於弧形的狀態容許離子不僅從垂直方向入射，亦從傾斜方向入射，故並不適

宜。圖10(a)因為圖案的頭部完全成為弧形，故並不具有垂直性；圖10(b)因為圖案的頭部稍微成為弧形，故稍微缺乏垂直性；圖10(c)因為頭部並未形成弧形，故具有垂直性。

#### 【0072】

選擇比，係甲基丙烯酸甲酯PMMA相對於聚苯乙烯PS的蝕刻比，亦可將其表示為聚苯乙烯PS之圖案的高度。圖10(a)中，聚苯乙烯PS的高度較低，甲基丙烯酸甲酯PMMA並未相對於聚苯乙烯PS而被選擇性的蝕刻，故不具有選擇比；圖10(b)中，因為聚苯乙烯PS的高度並不足夠，故選擇比略為不足；圖10(c)中，聚苯乙烯PS的高度較高，可達成充分的選擇比。

#### 【0073】

[進行自組裝之週期圖案的蝕刻結果]

依照以上所說明之評價項目，使用各裝置S、T、U、R蝕刻自組裝的聚苯乙烯PS及甲基丙烯酸甲酯PMMA所形成的週期圖案之結果，顯示於圖11。

#### 【0074】

裝置S為電容耦合電漿處理裝置(CCP)，其不對上部電極48施加高頻波，而對下部電極(載置台16)施加頻率為100MHz的高頻波。裝置T為電容耦合電漿處理裝置(CCP)，其對上部電極48施加60MHz的高頻波，而不對下部電極施加高頻波。裝置U係電容耦合電漿處理裝置(CCP)，其不對上部電極48施加高頻波，而是對下部電極施加40MHz的高頻波。裝置R為感應耦合型電漿處理裝置(ICP)，其對上部電極48施加27.12MHz的高頻波，而不對下部電極施加高頻波。

#### 【0075】

以下表示在裝置S，裝置T及裝置U之CCP電漿處理裝置中，其他的蝕刻條件。

氣體種類及氣體流量：Ar/O<sub>2</sub> = 850/50sccm

高頻波功率：100W

壓力：75mT(9.99915Pa)

裝置S中，在對下部電極施加100MHz的高頻波的狀態下，產生電漿15秒。裝置T中，在對上部電極施加60MHz的高頻波的狀態下，產生電漿90秒。裝置U中，在對下部電極施加40MHz的高頻波的狀態下，產生電漿30

秒。

#### 【0076】

以下表示在裝置R之ICP電漿處理裝置中，其他的蝕刻條件。

氣體種類及氣體流量： $O_2 = 1600\text{sccm}$

高頻波功率：100W

壓力：200mT(26.6644Pa)

裝置R中，在對上部電極施加27.12MHz之高頻波的狀態下，產生電漿90秒。

#### 【0077】

在以上的蝕刻條件之下，以上述電漿產生時間，進行自組裝之聚苯乙烯PS及甲基丙烯酸甲酯PMMA的週期圖案之蝕刻。結果顯示於圖11之電子顯微鏡的影像中。另外顯示將電子顯微鏡影像之一部分擴大的剖面圖。藉由蝕刻對甲基丙烯酸甲酯PMMA進行選擇地削除，而以聚苯乙烯PS形成圖案。

#### 【0078】

藉此，在裝置S中，形成取得足夠之CD值的期望的圖案。另一方面，在裝置T、裝置R中，CD值並不足夠(臨界尺寸損失)，而導致圖案變細。另外，裝置U中，產生圖案分別被切斷的孔蝕，特別是產生孔蝕的部分，蝕刻量變多，使圖案的高度降低，並無法達成充分之選擇比。

#### 【0079】

從此結果可瞭解到，裝置T及裝置R，因為對上部電極施加高頻波以產生電漿，並無法觀察到對於與吸引離子相關之高頻波的頻率之相依性。接著，在裝置T及裝置R的蝕刻中，認為係因為以自由基為主體的蝕刻，而離子的入射為等向性而無方向性，故產生臨界尺寸損失。

#### 【0080】

另一方面，裝置S及裝置U的蝕刻中，從垂直性、選擇比、臨界尺寸損失的評價來看，在選擇比的部分，與對下部電極施加40MHz的高頻波的情況相比，對下部電極施加100MHz之高頻波的情況得到較好的結果。從此結果可瞭解到，裝置S及裝置U，雖皆對下部電極施加高頻波而產生電漿，但是與將頻率設定為100MHz的情況相比，將頻率設定為40MHz的情況較難吸

引離子。藉此，在對下部電極施加高頻波的情況中，供給用以產生電漿的高頻波電力不僅對用於產生電漿有所貢獻，對於吸引離子的力量亦多少具有貢獻。另外可瞭解，關於離子的吸引，具有對高頻波之頻率的相依性。

#### 【0081】

[離子能量的頻率相依性]

接著就離子能量之頻率相依性，根據實驗結果，進行更詳細的討論。

(ICP電漿蝕刻裝置：離子能量的頻率相依性)

圖12係表示本實施態樣之ICP電漿蝕刻裝置的離子能量分布之頻率相依性的圖。圖12的橫軸為離子能量，縱軸為離子能量分布IED。

#### 【0082】

蝕刻條件如下所示。

氣體種類及氣體流量：Ar/O<sub>2</sub>=300/30sccm

對上部電極施加的高頻波功率：200W

對下部電極施加的高頻波功率：0W或是200W或是500W

壓力：10mT(1.33322Pa)

ICP電漿蝕刻裝置中，除了對上部電極施加頻率為27.12MHz的用於產生電漿的高頻波電力之外，離子能量分布亦會因為是否對下部電極施加偏壓用的高頻波電力，而有顯著的不同。在對下部電極施加偏壓用高頻波電力的情況中，為了維持高離子能量，故對載置台16施加高頻波頻率為800kHz~13MHz的高頻波電力以吸引離子。

#### 【0083】

圖12顯示ICP電漿蝕刻裝置中，在不施加偏壓用高頻波電力的情況(僅ICP上部無偏壓RF)，及對下部電極施加13MHz之高頻波的情況下，將高頻波功率設為高低(200W，500W)的情況。此頻率帶中，在降低偏壓用的高頻波電力之功率而使離子能量降低時，產生了下述的困難。

#### 【0084】

(1)若考慮到圖12之(ICP+13MHz，200W)及(ICP+13MHz，500W)，在使偏壓用的高頻波電力之能量下降的情況中，離子能量並非為單色，不只中心能量的周圍具有較寬的幅度，亦具有另外2個峰值。因此，即使產生吸引效率差、密度相同的電漿，與偏壓用的高頻波電力之能量較高的情況相比，

亦無法提升蝕刻速率。另外，在離子能量以中心能量之周圍具有較寬之幅度的方式分布的情況中，由於高能量者與低能兩者係混合存在，故若不將蝕刻速率設定的較低而以較長的時間進行蝕刻，則無法蝕刻出期望的形狀。然而這是因為壽命比離子長的自由基參與蝕刻而削減聚苯乙烯PS，使得選擇性降低。另外，在有機薄膜之間的臨界值的能量差，意即，圖4之能量差( $E_2-E_1$ )接近的情況下，即使得到高選擇比，其邊界亦非常狹窄而難以控制。

### 【0085】

(2)因為僅以偏壓用之高頻波電力的能量並無法維持電漿，故必須對上部電極施加用以產生電漿的高頻波電力。此時，電漿密度較高的部分係位於對向電極附近，從擴散至晶圓W的壽命差來看，在晶圓上的自由基相對地增加，故自由基參與蝕刻而削減聚苯乙烯PS，則選擇比降低。

### 【0086】

(3)圖12(僅ICP上部不施加偏壓用的高頻波)的情況中，因為離子能量太低，故蝕刻速率變低。

(CCP電漿蝕刻裝置：離子能量的頻率相依性)

接著，就CCP電漿蝕刻裝置的情況中，離子能量之頻率相依性，參照圖13進行說明。圖13係在CCP電漿蝕刻裝置中，對下部電極施加40MHz或是100MHz的高頻波電力的情況。另外顯示，作為比較例的圖12之ICP電漿蝕刻裝置(僅ICP上部不施加偏壓用的高頻波)的情況中的離子能量分布。

### 【0087】

以下表示CCP電漿蝕刻裝置中的蝕刻條件。

氣體種類及氣體流量：Ar/O<sub>2</sub>=300/30sccm；

對上部電極施加的高頻波功率：無；

對下部電極施加的高頻波功率：200W；

壓力：100MHz時為20mT(2.66644Pa)或是50mT(6.6661Pa)，40MHz時為10mT(1.33322Pa)。

在圖12的ICP電漿蝕刻裝置中，對上部電極施加高頻波電力，且在施加13MHz附近的低頻率之偏壓用高頻波電力時，調整為低功率並施加的情況相比，對下部電極施加例如100MHz之頻率的高頻波電力的情況(下部單頻)

中，離子能量為單色化，離子能量易收整於圖4的能量差( $E_2-E_1$ )內，可較容易達成理論上的選擇比。

#### 【0088】

這樣的傾向，相較於40MHz的情況，較顯著地表示於100MHz的情況中。因此可瞭解到，此傾向隨著頻率的上升而變得顯著。另外，因為電漿產生效率提升，故可僅以施加於晶圓上的偏壓用高頻波電力來維持電漿。因此，與ICP電漿處理裝置相比，可降低為了將相同數量的離子吸引至晶圓而不得不產生的電漿密度，故可防止自由基侵蝕原來未打算削減的聚苯乙烯PS等材料。另外，與ICP電漿處理裝置(僅ICP上部未施加偏壓用的高頻波)的情況之離子能量分布相比，因為離子能量並未低至極端的程度，故可維持高蝕刻速率。

#### 【0089】

另外，圖13中，在對下部電極施加40MHz的高頻波電力的情況(下部單頻)中，與施加100MHz的高頻波電力的情況(下部單頻)相比，因為離子能量在中心能量的周圍具有較寬的寬度，故即使產生吸引效率差，相同密度的電漿，與偏壓用的高頻波電力之能量較高的情況相比，並無法提升蝕刻速率。此情況下，若將蝕刻速率降低而以長時間進行蝕刻，則如前所述，因為自由基的壽命較離子長，故自由基參與電漿處理使聚苯乙烯PS被削減，選擇比變得不良。圖11所示的結果中，在將40MHz的頻率之高頻波電力施加至下部電極的情況中，與將100MHz之頻率的高頻波電力施加至下部電極的情況相比，聚苯乙烯PS的圖案形狀亦變差，且分別產生孔蝕，而無法達成選擇比。

#### 【0090】

又，在施加100MHz的高頻波電力的情況中，壓力為20mT(2.66644Pa)時與50mT(6.6661Pa)時，波形的改變程度並不大。因此可瞭解，雖具有與離子能量分布相關的頻率相依性，但幾乎沒有壓力相依性。

#### 【0091】

[頻率與離子能量的最佳值]

從以上可瞭解，離子能量分布具有頻率相依性。另外可瞭解，高頻波的施加電極，宜為參與吸引離子的下部電極。接著，就頻率與離子能量的

最佳值進行更詳細的研討。具體而言，若欲將聚苯乙烯PS與甲基丙烯酸甲酯PMMA的選擇比維持較高，且良好地進行蝕刻處理，宜將包含離子能量之頻率的高頻波電力設定在圖4之離子能量值 $E_1 \sim E_2$ 的範圍，並將其施加至下部電極。若可預測離子能量值 $E_1 \sim E_2$ 之範圍的具體數值，宜設定具有該範圍之離子能量的頻率的高頻波電力，並將其施加至下部電極。

#### 【0092】

(在CCP電漿處理裝置的情況中，離子能量分布的能量相依性)

爲了求得頻率與離子能量的最佳值，首先，就CCP電漿處理裝置的情況中，離子能量分布之能量相依性，參照圖14進行驗證。圖14(a)~圖14(c)，係對CCP電漿處理裝置的下部電極施加100MHz的高頻波電力的情況中，高頻波功率爲50W，100W，150W之情況的蝕刻結果，其爲聚苯乙烯PS的電子顯微鏡影像。圖14(d)，係表示在對CCP電漿處理裝置的下部電極施加100MHz的高頻波電力的情況中，高頻波功率爲100W，300W，600W的情況的離子能量分布之能量相依性。

#### 【0093】

其他製程條件如下：

氣體種類及氣體流量：Ar/O<sub>2</sub> = 850/50sccm；

壓力：75mT(9.99915Pa)。

若根據圖14(a)~圖14(c)可瞭解到，高頻波功率爲圖14(a)之50W，圖14(b)之100W的情況中，聚苯乙烯PS的形狀良好。然而，在圖14(c)的150W的情況中，聚苯乙烯PS分別變細，聚苯乙烯PS開始被削減，而無法達成選擇比。

#### 【0094】

參照圖14(d)的圖表，高頻波功率若增加爲100W、300W、600W，則離子能量變高。從以上的結果，離子能量爲30eV以上，則圖4的離子能量值形成 $E_2$ 以上，可預測聚苯乙烯PS是否開始削減。從上述可知，爲了設定離子能量包含於圖4的離子能量值 $E_1 \sim E_2$ 之範圍中的頻率的高頻波電力，施加具有30eV以下的離子能量之高頻波係妥當的。

#### 【0095】

(ICP電漿處理裝置情況中，離子能量分布的能量相依性)

接著，就ICP電漿處理裝置的情況中，離子能量分布的能量相依性，參

照圖15進行驗證。圖15係表示在ICP電漿處理裝置的情況中，離子能量分布的能量相依性。圖15，係施加於ICP電漿處理裝置之上部電極的高頻波功率為1000W、800W、500W、200W的情況之離子能量分布。

#### 【0096】

其他的製程條件如下所示：

氣體種類及氣體流量：Ar/O<sub>2</sub> = 300/30sccm；

壓力：10mT(1.33322Pa)。

圖15的結果，離子能量未滿15eV，甲基丙烯酸甲酯PMMA的蝕刻速率較慢，因為自由基的影響，聚苯乙烯PS後退的等向性增加而削減聚苯乙烯PS，於是產生臨界尺寸變細的影響。

#### 【0097】

[實驗結果的研討：離子能量的寬度]

研討以上的實驗結果，可得到下述結論：宜施加具有約為「15eV~30eV」的離子能量、且因為離子之轟擊而具有尖銳之離子能量分布IED的高頻波。意即，宜施加具有離子能量集中於15eV~30eV之「15eV」的寬度中的離子能量分布IED的高頻波。藉由施加具有15eV~30eV之離子能量的高頻波以吸引電漿中的離子，以較高的選擇比蝕刻甲基丙烯酸甲酯PMMA，可形成聚苯乙烯PS的良好圖案。

#### 【0098】

然而，離子能量寬度的最佳值，若如圖4所示的有機薄膜種類的組合不同，則可預想到有些許偏差。這是因為有機薄膜種類的組合而導致蝕刻良率的特性曲線與每種有機薄膜的特性曲線之間隔具有些許偏差。此為有機薄膜種類的組合可改變離子能量之幅度的最佳值，藉此可在蝕刻處理中進行微妙的控制，此點係為重要地。

#### 【0099】

(離子能量分布IED與離子種)

此處，在「電漿製程的原理，第2版Michael A. Lieberman, Allan J. Lichtenberg附；丸善」之pp.351-356中揭示，如圖16(a)所示，在對下部電極施加既定頻率之高頻波的情況下，以氦氣(He)放電之離子能量分布的頻率相依性。本書中，表示離子能量分布IED之寬度的寬度 $\Delta E$ ，頻率越低越寬，

頻率越高越窄，而形成狹窄且尖銳的形狀。

#### 【0100】

另外揭示，離子能量分布IED的寬度 $\Delta E$ ，與離子質量的平方根成反比。例如，圖16(b)中表示，根據施加13.56MHz的高頻波電力的情況之離子種的離子能量分布IED之不同。例如，氦(He)(質量數4)與氧(O)(質量數16)，氧(O)的離子能量分布IED的寬度 $\Delta E$ ，為氦(He)離子能量分布IED之寬度 $\Delta E$ 的一半。寬度 $\Delta E$ 雖亦與高頻波電力相依，但頻率間的寬度 $\Delta E$ 之大小的順序不會改變。具體而言，若參照圖16(a)，100MHz的離子能量分布IED的寬度 $\Delta E$ 為最小且尖銳，雖然隨著頻率逐漸降低，頻率間的寬度 $\Delta E$ 之大小逐漸變寬，但是低頻率之離子能量分布IED的寬度 $\Delta E$ ，並不會比高頻波率之離子能量分布IED的寬度 $\Delta E$ 更窄。

#### 【0101】

再次參照以圖16(a)之氦(He)放電的離子能量分布之下部頻率相依，求得氦(He)離子之離子能量分布IED的寬度 $\Delta E$ (文獻值)，如圖16(c)所示，如同30MHz時為70(eV)，60MHz時為35(eV)，100MHz時為20(eV)，頻率越高則 $\Delta E$ 越窄，形成尖銳的分布。另外，如前所述，根據離子的質量，氧氣(O)的離子能量分布IED之寬度 $\Delta E$ ，為氦(He)的離子能量分布IED之 $\Delta E$ 的一半。意即，如同圖16(c)，氦(He)離子的 $\Delta E$ (計算值)，30MHz時為35(eV)，60MHz時為17.5(eV)，100MHz時為10(eV)，氧(O)離子的離子能量分布IED與氦(He)離子的離子能量分布IED相比，其離子能量分布IED的寬度 $\Delta E$ 形成較窄且尖銳的分布。從高頻波的頻率較高且離子能量分布IED的寬度 $\Delta E$ 之寬度較窄，可推測在氧(O)離子的情況中，氧(O)離子進入15eV~30eV之間的離子吸引頻率期望為60MHz以上。若頻率低於60MHz，則離子能量分布IED的寬度 $\Delta E$ 太寬，可能無法達成選擇比。

#### 【0102】

例如，就高頻波功率相依，參照圖14(d)及圖15進行研討。圖14(d)之CCP電漿處理裝置的情況下的離子能量分布的能量相依性中，對下部電極施加頻率100MHz的高頻波電力。此情況下，因為功率增加，故可使能量分布不變得過寬地改變平均能量。

#### 【0103】

另一方面，圖15的ICP電漿處理裝置之情況下的離子能量分布的能量相依性中，對上部電極施加高頻波電力。此情況，無論增加多少能量，亦無法改變離子入射晶圓的能量，並無法將離子能量集中於「15eV~30eV」的寬度中。

#### 【0104】

更進一步，圖12之ICP電漿蝕刻裝置的情況下的離子能量分布的能量相依性中，對上部電極施加高頻波電力，更對載置台16施加偏壓用的13MHz的頻率之高頻波電力的情況，與不施加偏壓用的高頻波電力之情況相比，離子能量分布IED的寬度較寬。特別是能量越高，離子能量分布IED的寬度越寬。因此，在使用ICP電漿處理裝置的情況中，即使對載置台16施加偏壓用的高頻波電力，亦無法將離子能量集中於「15eV~30eV」的寬度中。

#### 【0105】

更進一步，雖顯示了圖13之CCP電漿處理裝置的情況下的離子能量分布中，將100MHz的高頻波施加於下部電極的情況(下部單頻)的壓力設定為20mT(2.66644Pa)的情況，及設定為50mT(6.6661Pa)的情況，但離子能量分布IED的形狀並沒有太大的差別。因此可瞭解，因為將離子能量集中於「15eV~30eV」的寬度中，故幾乎不產生壓力的影響。

#### 【0106】

由上述可推論出以下之結論：宜施加約有「15eV~30eV」之離子能量、且具有因為離子之轟擊的尖銳的離子能量分布IED的高頻波。接著推論出，具有離子能量集中在15eV~30eV的「15eV」之寬度中之離子能量分布IED的高頻波，係具有60MHz以上之頻率的高頻波。更進一步，具有60MHz以上之頻率的高頻波，宜施加於CCP電漿處理裝置的下部電極。

#### 【0107】

如以上所說明，本實施態樣之蝕刻方法，係對以下述方式所形成的週期圖案進行蝕刻的方法：使可進行自組裝的嵌段共聚物之第1聚合物及第2聚合物進行自組裝而形成週期圖案，並將作為蝕刻條件之從高頻波電源施加至電極的頻率最佳化。具體而言，以離子能量大多分佈於在小於產生圖4所示之第1聚合物的一例之聚苯乙烯PS的蝕刻良率的離子能量分布 $E_2$ ，且在產生為第2聚合物之一例的甲基丙烯酸甲酯PMMA的蝕刻良率的離子能量

分布 $E_1$ 以上的範圍內的方式，設定高頻波電源的頻率，並從高頻波電源對處理室內供給高頻波電力。接著，藉由高頻波電力，從導入該處理室內的氣體產生電漿，並使用產生的電漿，對載置於載置台上的下層膜上之週期圖案進行蝕刻。藉此，藉由施加具有 $15\text{eV}\sim 30\text{eV}$ 的離子能量的高頻波，吸引電漿中的離子，並以高選擇比蝕刻甲基丙烯酸甲酯PMMA，而可形成聚苯乙烯PS的良好圖案。

#### 【0108】

特別是，從以上的研討，宜將 $60\text{MHz}$ 以上的頻率之高頻波電力從高頻波電源供給至處理室內。另外，更宜將離子能量分布於 $15\text{eV}$ 以上 $30\text{eV}$ 以下之頻率的高頻波電力從高頻波電源供給至處理室內。更進一步，高頻波電力宜施加於下部電極。

#### 【0109】

[有機薄膜A、B的材料]

可進行自組裝的嵌段共聚物之第1聚合物及第2聚合物，為2種有機聚合物，藉由以蝕刻去除第2聚合物，而以第1聚合物形成圖案。如同本實施態樣之第1聚合物及第2聚合物，並不限於聚苯乙烯PS及甲基丙烯酸甲酯PMMA。例如，在指向性自組裝技術(DSA)中，PS-b-PMMA係聚苯乙烯PS及聚甲基丙烯酸甲酯PMMA的二嵌段共聚物，亦可使用其他鎖狀嵌段共聚物，或具有其他構造的嵌段共聚物，例如星形共聚物、分支共聚物、超分支共聚物、接枝共聚物。

#### 【0110】

嵌段係可由各種相異的可聚合的單體所衍生，此處的嵌段雖不僅限於該等材料，但可包含：

含有聚二烯的聚烯烴，包含聚(環氧烷)(例如：聚(環氧乙烷)、聚(環氧丙烷)、聚(環氧丁烷)或是該等的無規或嵌段共聚物等)的聚醚、聚((間)丙烯酸酯)、聚苯乙烯、聚酯、聚有機矽氧烷、聚有機鍍烷等。

#### 【0111】

嵌段共聚物的嵌段，可由作為單體的由 $C_{2-30}$ 烯烴單體、 $C_{1-30}$ 醇而來的(間)丙烯酸酯單體，包含以Fe、Si、Ge、Sn、Al、Ti為基體者的含有無機物之單體，或是至少包含前述單體之一的組合而得之。

用於嵌段內的單體，作為 $C_{2-30}$ 烯烴單體，可包含：乙烯、丙烯、1-丁烯、1、3-丁二烯、異戊二烯、乙烯乙酸酯、二氫吡喃、降莖烯、馬來酸酐、苯乙烯、4-羥基苯乙烯、4-乙醯氧基苯乙烯、4-甲基苯乙烯或是 $\alpha$ -甲基苯乙烯而得之。單體中、作為(間)丙烯酸酯單體、可包含：甲基(間)丙烯酸酯、乙基(間)丙烯酸酯、*n*-丙基(間)丙烯酸酯、異丙基(間)丙烯酸酯、*n*-丁基(間)丙烯酸酯、異丁基(間)丙烯酸酯、*n*-戊基(間)丙烯酸酯、異戊基(間)丙烯酸酯、新戊基(間)丙烯酸酯、*n*-己基(間)丙烯酸酯、環己基(間)丙烯酸酯、異莖基(間)丙烯酸酯、或是羥基乙基(間)丙烯酸酯而得之。可使用該等單體中的2種或是2種以上的組合。為共聚物的嵌段，可包含使用如苯乙烯(例如，聚苯乙烯嵌段)或是聚(甲基丙烯酸甲酯)的(間)丙烯酸酯。共聚物嵌段所調製的嵌段。無規嵌段，例如，可包含無規則地共聚合的苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯(例如：聚(苯乙烯-co-甲基丙烯酸甲酯))的嵌段。代替之共聚物嵌段，可包含苯乙烯及馬來酸酐之嵌段，可瞭解到，因為馬來酸酐幾乎在所有的條件下無法共聚化，故形成苯乙烯馬來酸酐2分子的重複構造(例如：聚(苯乙烯-alt-馬來酸酐))。像這樣的嵌段係為範例，而不應被認為是限定本發明者。

#### 【0112】

更進一步，適合用於本方法之嵌段共聚物，包含例如：聚(苯乙烯-*b*-乙烯吡啶)、聚(苯乙烯-*b*-丁二烯)、聚(苯乙烯-*b*-異戊二烯)、聚(苯乙烯-*b*-甲基丙烯酸甲酯)、聚(苯乙烯-*b*-烯基芳香族)、聚(異戊二烯-*b*-環氧乙烷)、聚(苯乙烯-*b*-(乙烯-丙烯))、聚(環氧乙烷-*b*-己內酯)、聚(丁二烯-*b*-環氧乙烷)、聚(苯乙烯-*b*-*t*-丁基(間)丙烯酸酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-*b*-*t*-丁基丙烯酸甲酯)、聚(環氧乙烷-*b*-環氧丙烷)、聚(苯乙烯-*b*-四氫呋喃)、聚(苯乙烯-*b*-異戊二烯-*b*-環氧乙烷)、聚(苯乙烯-*b*-二甲基矽氧烷)、聚(甲基丙烯酸甲酯-*b*-二甲基矽氧烷)、或是包含上述之嵌段共聚物中至少一種的組合等二嵌段或是三嵌段共聚物。

#### 【0113】

嵌段共聚物，宜具有可進行接下來之處理的整體分子量及多分散性。例如，嵌段共聚物可具有3,000乃至400,000g/mol的重量平均分子量( $M_w$ )。相同地，嵌段共聚物可具有1,000乃至200,000的數平均分子量( $M_n$ )。嵌段共聚物另外，雖可具有1.01乃至6的多分散性( $M_w/M_n$ )，但並不限定於此。 $M_w$

及Mn兩者的分子量，可使用例如以凝膠透過層析儀對聚苯乙烯之標準進行校正的通用校正法來決定。

#### 【0114】

以上，雖參照添附圖式就本發明之較佳實施態樣進行詳細說明，但本發明並不僅限於相關實施例。若為本發明所屬技術領域中具有通常知識者，從記載於申請專利範圍之技術思想的範疇中，可明確思及的各種變化實施例或是修正例，則該等變化當然屬於本發明的技術範圍之內者。

#### 【0115】

另外，可實行本發明之蝕刻方法的裝置，並不僅限於下部雙頻率及上部單頻率施加方式的電容耦合電漿蝕刻裝置。亦可為例如，下部單頻率或是下部雙頻率或是其以上的施加方式之電容耦合電漿蝕刻裝置。

#### 【0116】

另外，用於本發明之蝕刻的氣體，並不一定為含有氧原子的氣體，亦可使用其他的氣體種類。

#### 【符號說明】

##### 【0117】

- 1 電漿處理裝置
- 10 腔室
- 12 絕緣板
- 14 載置台支持台
- 16 載置台(下部電極)
- 18 靜電夾頭
- 20 夾頭電極
- 22 直流電源
- 24 開關
- 26 聚焦環
- 28 內壁零件
- 30 冷媒通路
- 32a、32b 配管

- 34 氣體供給線
- 36 第1高頻波電源
- 38 第2高頻波電源
- 40 下部匹配器
- 42 下部匹配器
- 44、46 供電棒
- 48 上部電極
- 50 電極板
- 50a 氣體孔
- 52 電極支持體
- 52a 氣體通氣孔
- 54 絕緣體
- 56 氣體緩衝室
- 58 氣體供給管
- 60 氣體供給源
- 62 質量流量控制器
- 64 開閉閥
- 66 第3高頻波電源
- 70 供電棒
- 72 排氣口
- 74 排氣管
- 76 排氣裝置
- 78 搬入出口
- 80 閘門閥
- 82 可變直流電源
- 83 DC控制器
- 84 開關
- 85 直流供電線
- 86 濾波電路
- 88 控制部

**【生物材料寄存】**

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

**【序列表】** (請換頁單獨記載)

無

## 申請專利範圍

105年7月/3日修正  
劃線頁(本)

1、一種蝕刻方法，包含：

將下層膜及形成於該下層膜上的聚合物層設置在配置成下部電極的載置台上，該聚合物層具有藉由使可進行自組裝的嵌段共聚物之第 1 聚合物及第 2 聚合物進行自組裝所形成之該第 1 聚合物及該第 2 聚合物的週期圖案；以及

蝕刻該聚合物層而使該第 2 聚合物被去除且該第 1 聚合物的圖案形成，以便後續以該第 1 聚合物的圖案做為遮罩來蝕刻該下層膜；其中

該載置台係設置在該下部電極與上部電極保有間隔的平行平板型電漿處理裝置之處理室內；

該蝕刻該聚合物層包含：

將高頻波電力供給至該載置台，藉由設定該高頻波電力之頻率為 60MHz 以上而將該高頻波電力設定成使離子能量大多分布在小於產生該第 1 聚合物的蝕刻良率之離子能量分布及在產生該第 2 聚合物的蝕刻良率之離子能量分布以上的範圍中；及

供給預定氣體，藉由該高頻波電力，從供給的氣體產生電漿，並使用產生的電漿來蝕刻該聚合物層；且

該蝕刻該聚合物層係在該處理室內實行。

2、如申請專利範圍第1項之蝕刻方法，其中，

該第1聚合物及該第2聚合物為2種不同的有機聚合物。

3、如申請專利範圍第2項之蝕刻方法，其中，

該第1聚合物為聚苯乙烯，該第2聚合物為甲基丙烯酸甲酯。

4、如申請專利範圍第1項之蝕刻方法，其中，

該高頻波電力係設定成使離子能量大多分布於15eV以上的範圍內。

5、如申請專利範圍第1項之蝕刻方法，其中，

該高頻波電力係設定成使離子能量大多分布於30eV以下的範圍內。

6、如申請專利範圍第1項之蝕刻方法，其中，  
該高頻波電力具有單一高頻率。

7、如申請專利範圍第1項之蝕刻方法，其中，  
該預定氣體包含氧原子。

8、如申請專利範圍第1項之蝕刻方法，其中，

在供給該高頻波電力方面，藉由控制該高頻波電力之頻率及功率而將該高頻波電力設定成使離子能量大多分布在小於產生該第1聚合物的蝕刻良率之離子能量分布及在產生該第2聚合物的蝕刻良率之離子能量分布以上的範圍中。