



(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 I665177 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：102125198

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 15 日

(51)Int. Cl. : C07C211/62 (2006.01)

G03F7/32 (2006.01)

H01L21/311 (2006.01)

(30)優先權：2012/07/16 美國

61/671,806

(71)申請人：德商巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：克里普 安卓亞斯 KLIPP, ANDREAS (DE)；弘奇烏 安德烈 HONCIUC, ANDREI (RO)；蒙特羅 潘切拉 薩布琳娜 MONTERO PANCERA, SABRINA (BR)；邦左潭 BAAN, ZOLTAN (HU)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 102348676A

審查人員：周志浩

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：6 共 29 頁

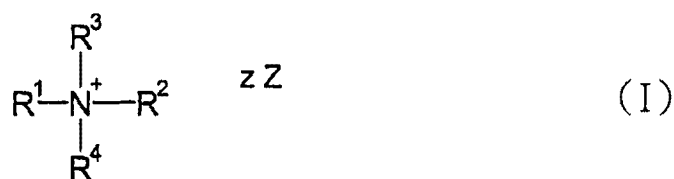
(54)名稱

用於製造積體電路裝置、光學裝置、微機械及機械精密裝置之組成物

COMPOSITION FOR MANUFACTURING INTEGRATED CIRCUIT DEVICES, OPTICAL DEVICES, MICROMACHINES AND MECHANICAL PRECISION DEVICES

(57)摘要

本發明提供用於使塗覆於半導體基板之光阻劑顯影之水性組成物，該水性組成物包含式 I 之四級銨化合物

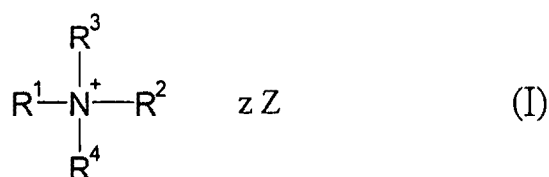


其中(a)R¹選自式-X-CR¹⁰R¹¹R¹²之C₄至C₃₀有機基團，其中R¹⁰、R¹¹及R¹²獨立地選自C₁至C₂₀烷基，且R¹⁰、R¹¹及R¹²中之兩者或三者可一起形成環系統，且R²、R³及R⁴選自R¹或C₁至C₁₀烷基、C₁至C₁₀羥烷基、C₁至C₃₀胺基烷基或C₁至C₂₀烷氧基烷基，且X為化學鍵或C₁至C₄二價有機基團，或(b)R¹及R²獨立地選自式IIa或IIb之有機基團

或-X-Y² (IIb)

其中 Y^1 為 C_4 至 C_{20} 烷二基、 Y^2 為單環、雙環或三環 C_5 至 C_{20} 碳環或雜環芳族系統，且 R^3 及 R^4 選自 R^1 或 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 羥烷基、 C_1 至 C_{30} 胺基烷基或 C_1 至 C_{20} 烷氧基烷基，且 X 為化學鍵或 C_1 至 C_4 二價有機基團，且 X 為化學鍵或 C_1 至 C_4 二價有機基團，或(c) R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之至少兩者一起形成飽和單環、雙環或三環 C_5 至 C_{30} 有機環系統，且其餘 R^3 及 R^4 (若存在)一起形成單環 C_5 至 C_{30} 有機環系統或選自 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 羥烷基、 C_1 至 C_{30} 胺基烷基或 C_1 至 C_{20} 烷氧基烷基，且 X 為化學鍵或 C_1 至 C_4 二價有機基團，或(d)其組合，且其中 Z 為相對離子且 z 為整數，其經選擇以使得整體龐大四級銨化合物不帶電荷。

Aqueous composition for developing photoresists applied to semiconductor substrates, said aqueous composition comprising a quaternary ammonium compound of formula I



wherein (a) R^1 is selected from a C_4 to C_{30} organic radical of formula $-X-CR^{10}R^{11}R^{12}$, wherein R^{10} , R^{11} and R^{12} are independently selected from a C_1 to C_{20} alkyl and two or three of R^{10} , R^{11} and R^{12} may together form a ring system, and R^2 , R^3 and R^4 are selected from R^1 or a C_1 to C_{10} alkyl, C_1 to C_{10} hydroxyalkyl C_1 to C_{30} aminoalkyl or C_1 to C_{20} alkoxyalkyl, and X is a chemical bond or a C_1 to C_4 divalent organic radical, or (b) R^1 and R^2 are independently selected from an organic radical of formula IIa or IIb



or



wherein Y^1 is C_4 to C_{20} alkanediyl, Y^2 is a one-, two- or tricyclic C_5 to C_{20} carbocyclic or heterocyclic aromatic system, and R^3 and R^4 are selected from R^1 or a C_1 to C_{10} alkyl, C_1 to C_{10} hydroxyalkyl, C_1 to C_{30} aminoalkyl, or C_1 to C_{20} alkoxyalkyl, and X is a chemical bond or a C_1 to C_4 divalent organic radical, and X is a chemical bond or a C_1 to C_4 divalent organic radical, or (c) at least two of R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 together form a saturated mono, bi or tricyclic C_5 to C_{30} organic ring system and the remaining R^3 and R^4 , if any, together form a monocyclic C_5 to C_{30} organic ring system or are selected from a C_1 to C_{10} alkyl, C_1 to C_{10} hydroxyalkyl, C_1 to C_{30} aminoalkyl, or C_1 to C_{20} alkoxyalkyl, and X is a chemical bond or a C_1 to C_4 divalent organic radical, or (d) a combination thereof, and wherein Z is a counter-ion and z is an integer, which is chosen so that the overall bulky quaternary ammonium compound is electrically uncharged.

指定代表圖：

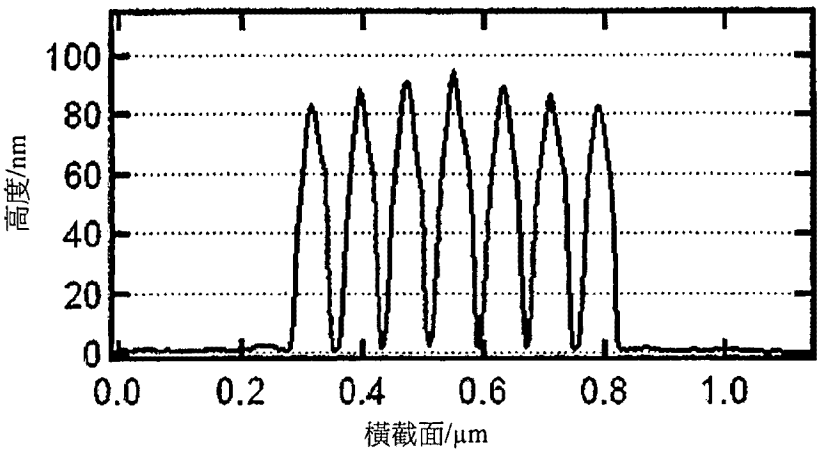


圖3

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)

用於製造積體電路裝置、光學裝置、微機械及機械精密裝置之組成物

Composition for Manufacturing Integrated Circuit Devices, Optical Devices,
Micromachines and Mechanical Precision Devices

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種適用於製造積體電路裝置、光學裝置、微機械及機械精密裝置之方法中的組成物，尤其關於光阻顯影組成物。

【先前技術】

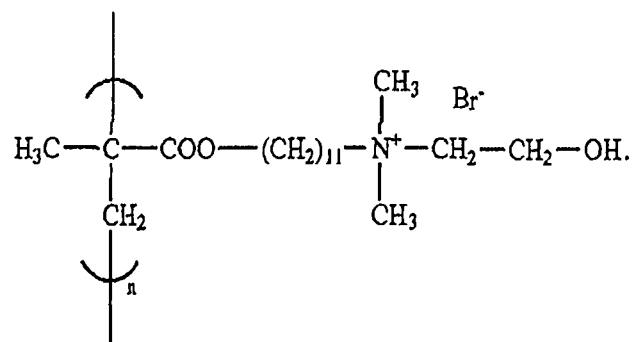
【0002】 在製造具有 LSI、VLSI 及 ULSI 之 IC 的方法中，藉由光微影技術產生圖案化材料層，如圖案化光阻層；含有氮化鈦、鉭或氮化鉭或由其組成之圖案化障壁材料層；含有例如交替多晶矽及二氧化矽層之堆疊或由其組成之圖案化多堆疊材料層；及含有二氧化矽或低 k 或超低 k 介電材料或由其組成之圖案化介電材料層。當今，該等圖案化材料層包含尺寸甚至低於 22 nm 且縱橫比較高之結構。

【0003】 在光微影方法中，輻射敏感性光阻劑塗覆於諸如晶圓之基板上且接著通常經由遮罩將影像曝光透射至光阻劑。視所用光阻劑類型而定，曝光將增加或降低稱為顯影劑之適合溶劑對曝光區域之溶解性。正型光阻材料在曝光區域中之可溶性將變得較大，而負型光阻劑在曝光區域中之可溶性將變得較小。曝光之後，基板之區域由顯影劑溶解且不再由圖案化光阻膜覆蓋，且現可藉由蝕刻或藉由沈積材料於開放圖案化區域中來形成電路圖案。

【0004】 通常視情況進行曝光後烘烤（PEB）以使得經曝光之光阻劑聚合物分解。接著，將包括經分解之聚合物光阻劑之基板轉移至顯影室中，以移除經曝光之光阻劑，其可溶於水性顯影組成物中。典型地，該等顯影組成物包含氫氧化四烷基銨，諸如（但不限於）氫氧化四甲基銨（TMAH），其以膠泥形式塗覆於抗蝕劑表面以便使經曝光之光阻劑顯影。接著對基板應用去離子水沖洗以停止顯影製程，且移除已溶解之光阻劑聚合物。接著，將基板傳送至離心乾燥製程。此後，可將基板轉移至下一製程步驟，其可包括硬烤製程以自光阻劑表面移除任何水分。

【0005】 歸因於尺寸縮小，為達成缺陷減少而移除顆粒亦變成關鍵因素。此舉不僅適用於光阻劑圖案，而且適用於在光學裝置、微機械及機械精密裝置之製造期間產生之其他圖案化材料層。在光阻劑顯影步驟中光阻劑之膨脹為重要因素，其可增加圖案塌陷之風險且因此應避免。

【0006】 US 7214474 B2 揭示一種包含第一聚合界面活性劑之洗滌組成物，其中該第一聚合界面活性劑為選自由以下組成之群的聚合物：聚(十二烷基丙烯酸酯-共-丙烯酸鈉)、聚(苯乙烯-共- α -甲基苯乙烯-共-丙烯酸)、聚(丙烯酸-共-甲基丙烯酸甲酯)、疏水性改質之聚(丙烯酸)、聚(乙烯基萘-交替-順丁烯二酸)-接枝-聚苯乙烯及具有以下結構之聚皂：



【0007】 US 6451510 B2 揭示一種用於使電子組件基板上之光阻劑

圖案顯影的方法以避免所顯影之圖案塌陷。在一個步驟中，沖洗水溶液提供於濕潤顯影基板上，該沖洗水溶液包含足以避免圖案塌陷之量的去離子水及陰離子型界面活性劑。顯影劑溶液可包含氫氧化四烷基銨，尤其氫氧化四甲基銨（TMAH）及氫氧化三甲基 2-羥乙基銨，亦即膽鹼。其他氫氧化銨包括氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化甲基三乙基銨、氫氧化三甲基乙基銨、氫氧化二甲基二乙基銨、氫氧化三乙基(2-羥乙基)銨、氫氧化二甲基二(2-羥乙基)銨、氫氧化二乙基二(2-羥乙基)銨、氫氧化甲基三(2-羥乙基)銨、氫氧化乙基三(2-羥乙基)銨及氫氧化四(2-羥乙基)銨。

【0008】 WO 2012/027667 A2 揭示一種修改高縱橫比特徵之表面的方法以避免圖案塌陷。使用如三氟甲烷磺酸四丁基銨及十二烷基三甲基銨之界面活性劑。

【0009】 US 2004/0106532 A1 揭示使用一種組成物來剝除及溶解膜厚度為 10-150 微米、包含 C₁ 至 C₆ 烷基四級銨化合物之光阻劑圖案。該組成物中使用氫氧化四丁基銨及氫氧化甲基三丁基銨以及如二甲亞砢之水溶性有機溶劑，及水。

【0010】 EP 2088468 A1 揭示一種製備微影印刷板及微影印刷板前驅體之方法。藉助於含有羧酸基團、磺酸基團及磷酸基團之呈銨鹽形式之黏合劑聚合物，可將如金剛烷基或二環己基之龐大基團引入光阻劑中。然而，其中所用之顯影劑不含包含該等龐大基團之任何銨化合物。

本發明之目標

【0011】 總體而言，圖案塌陷可通常由以下造成：

- A. 顯影階段中光阻劑之膨脹，
- B. 在沖洗結束時旋轉除掉液體期間，沖洗/清潔組成物之毛細作用，
- C. 圖案化結構對底層之不良黏著性，
- D. 材料不相容性引起結構膨脹及變弱。

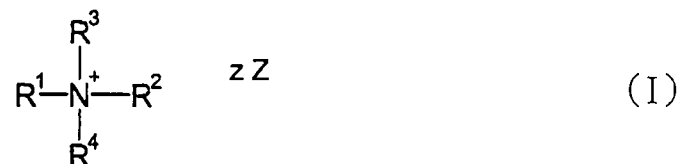
【0012】 本發明主要解決 A 項下之問題，亦即藉由使用改良之顯影劑組成物阻止光阻劑膨脹。

【0013】 本發明之目標為提供一種用於使電子組件基板（諸如半導體晶圓）上之光阻劑圖案顯影的組成物以避免已顯影之光阻劑圖案塌陷。

【0014】 本發明之另一目標為提供一種用於使電子組件基板（諸如半導體晶圓）上之光阻劑圖案顯影的方法以避免已顯影之光阻劑圖案塌陷。

【發明內容】

【0015】 本發明之一個具體實例為一種用於使塗覆於半導體基板之光阻劑顯影之水性組成物，該水性組成物包含式 I 之四級銨化合物



其中

(a) R^1 選自式 $-\text{X}-\text{CR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ 之 C_4 至 C_{30} 有機基團，其中 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 獨立地選自 C_1 至 C_{20} 烷基，且 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 中之兩者或三者可一起形成環系統，
且

R^2 、 R^3 及 R^4 獨立地選自 R^1 或 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 羥烷基、 C_1 至 C_{30} 胺基烷基或 C_1 至 C_{20} 烷氧基烷基，且 X 為化學鍵或 C_1 至 C_4 二價有機基團，
或

(b) R^1 及 R^2 獨立地選自式 IIa 或 IIb 之有機基團



或



其中 Y^1 為 C_4 至 C_{20} 烷二基、 Y^2 為單環、雙環或三環 C_5 至 C_{20} 碳環或雜環芳族系統，且 R^3 及 R^4 選自 R^1 或 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 羥烷基、 C_1 至 C_{30} 胺基烷基或 C_1 至 C_{20} 烷氧基烷基，且 X 為化學鍵或 C_1 至 C_4 二價有機基團，且 X 為化學鍵或 C_1 至 C_4 二價有機基團，或

(c) R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之至少兩者一起形成飽和單環、雙環或三環 C_5 至 C_{30} 有機環系統，且其餘 R^3 及 R^4 （若存在）一起形成單環 C_5 至 C_{30} 有機環系統或選自 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 羥烷基、 C_1 至 C_{30} 胺基烷基或 C_1 至 C_{20} 烷氧基烷基，且 X 為化學鍵或 C_1 至 C_4 二價有機基團，或

(d) 其組合，且

其中 Z 為相對離子且 z 為整數，其經選擇以使得整體龐大四級銨化合物不帶電荷。

【0016】 本發明之另一具體實例為如前述申請專利範圍中任一項之組成物的用途，其係用於使塗覆於半導體基板的光阻層顯影，以獲得線間距尺寸為 50 nm 或小於 50 nm 且縱橫比為 2 或大於 2 之圖案化光阻層。

【0017】 本發明之另一具體實例為一種製造積體電路裝置、光學裝置、微機械及機械精密裝置之方法，其包含以下步驟

(i) 提供基板

(ii) 為該基板提供光阻層；

(iii) 在存在或不存在浸漬液體之情況下經由遮罩將該光阻層曝露於光化輻射；

(iii) 使該基板與如前述申請專利範圍中任一項之組成物接觸至少一次，以獲得圖案化光阻層；

及

(iv) 將與該基板接觸之該組成物移除。

本發明之優勢

【0018】 鑒於先前技術，令熟習此項技術者驚奇且可能未預料到的，是本發明之目標可藉由根據本發明之用途或方法得以解決。

【0019】 在不受任何理論束縛的情況下，顯影劑組成物中使用龐大烷基銨化合物似乎可因擴散降低而防止光阻層膨脹。

【0020】 此外，使用表面活性龐大銨化合物，有可能降低顯影劑組成物之表面張力且從而進一步減少圖案塌陷。

【0021】 顯影之後，與根據先前技術之顯影劑相比，由於疏水性烷基取代基較多，故光阻劑表面疏水性較大。在不受任何理論束縛的情況下，減信光阻劑膨脹減少以及光阻劑之表面疏水性較大均有益於減少圖案塌陷。

【圖式簡單說明】

【0022】

圖 1 示意性顯示歸因於毛細作用以及諸如膨脹及軟化之因素的圖案塌陷。

圖 2 示意性顯示龐大疏水性基團關於阻止聚合物膨脹之作用。

圖 3 顯示根據實施例 1 之經包含氫氧化三甲基金剛烷基銨之顯影劑顯影之光阻劑圖案的特徵。

圖 4 顯示根據比較實施例 2 之經包含氫氧化四甲基銨 (TMAH) 之顯影劑顯影之光阻劑圖案的特徵。

圖 5 顯示根據實施例 3 之經包含氫氧化二甲基二環己基銨之顯影劑顯影之光阻劑圖案的特徵。

圖 6 顯示根據比較實施例 4 之經包含氫氧化四甲基銨 (TMAH) 之顯影劑顯影之光阻劑圖案的特徵。

【實施方式】

【0023】 根據本發明之組成物係用於剝除及溶解基板上所形成之光阻劑圖案。顯影劑組成物中之基本組分為一或多種由以下通式 (Ia) 表示之四級銨：



【0024】 根據本發明之四級銨化合物在下文中稱為龐大銨化合物。

【0025】 相對離子 Z 必須以使得整體龐大銨化合物不帶電荷之量存在。

【0026】 在本發明之第一具體實例中，式 I 中之 R^1 選自式 $-\text{X}-\text{CR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ 之 C_4 至 C_{30} 有機基團，其中 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 獨立地選自 C_1 至 C_{20} 烷基且 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 中之兩者或三者可一起形成環系統，且 R^2 、 R^3 及 R^4 選自 R^1 或 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 羥烷基、 C_1 至 C_{30} 胺基烷基或 C_1 至 C_{20} 烷氧基烷基，且 X 為化學鍵或 C_1 至 C_4 二價有機基團。

【0027】 在此具體實例中， R^1 包含至少一個三級碳原子，其使得基團較龐大。

【0028】 由於如 EP 2088468 A1 中所揭示之龐大基團往往為光阻劑聚合物之一部分，故顯影劑組成物中較佳使用相同或化學上類似之龐大基團。

【0029】 較佳地， R^1 中之 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 獨立地選自 C_1 至 C_8 烷基。

【0030】 較佳地， R^{10} 、 R^{11} 及（若適用） R^{12} 中之至少兩者一起形成單環、雙環或三環系統。在一個尤其較佳具體實例中， R^1 選自雙環[2.2.1]庚烷（降冰片烷基）、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷（金剛烷基）。

【0031】 較佳地， R^2 、 R^3 及 R^4 獨立地選自低碳直鏈或分支鏈烷基，尤其直鏈 C_1 至 C_4 烷基。更佳地， R^2 、 R^3 及 R^4 獨立地選自甲基、乙基或丙基，最佳選自甲基。

【0032】 在本發明之一個特定具體實例中， R^1 為金剛烷基且 R^2 、 R^3 及 R^4 為甲基、乙基、丙基或丁基或任何其他 C_2 至 C_4 烷基：

在本發明之第二具體實例中，式 I 中之 R^1 及 R^2 獨立地選自式 IIa 或 IIb 之有機基團



或



其中 Y^1 為 C_4 至 C_{20} 烷二基、 Y^2 為單環、雙環或三環 C_5 至 C_{20} 碳環或雜環芳族系統，且 R^3 及 R^4 選自 R^1 或 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 羥烷基、 C_1 至 C_{30} 胺

基烷基或 C_1 至 C_{20} 烷氧基烷基，且 X 為化學鍵或 C_1 至 C_4 二價有機基團，且 X 為化學鍵或 C_1 至 C_4 二價有機基團。

【0033】 在此具體實例中，至少 R^1 及 R^2 包含環狀飽和有機基團或芳族有機基團，此兩者均使得基團較龐大。

【0034】 Y^1 較佳為碳環飽和有機基團，更佳為 C_4 至 C_{20} 烷二基、甚至更佳為 C_5 至 C_{10} 烷二基，最佳為戊二基。

【0035】 Y^2 較佳選自碳環芳族化合物，諸如（但不限於）苯基、萘基。

【0036】 在本發明之一個尤其較佳具體實例中， R^1 及 R^2 為環己基且 R^3 及 R^4 為甲基。

【0037】 在本發明之第三具體實例中，式 I 中之 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之至少兩者一起形成飽和單環、雙環或三環 C_5 至 C_{30} 有機環系統，且其餘 R^3 及 R^4 （若存在）一起形成單環 C_5 至 C_{30} 有機環系統或選自 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 羥烷基、 C_1 至 C_{30} 胺基烷基或 C_1 至 C_{20} 烷氧基烷基，且 X 為化學鍵或 C_1 至 C_4 二價有機基團。

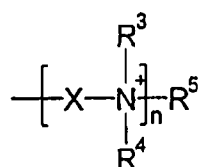
【0038】 較佳地，該飽和單環、雙環或三環 C_5 至 C_{30} 有機環系統為（除了 N 原子）碳環 C_5 至 C_{20} 有機環系統。甚至更佳地，該飽和單環、雙環或三環 C_5 至 C_{30} 有機環系統為單環。最佳地，該飽和單環、雙環或三環 C_5 至 C_{30} 有機環系統選自哌啶、哌啉、噁唑啉及嗎啉。

【0039】 較佳地， R^1 及 R^2 一起形成飽和單環、雙環或三環 C_5 至 C_{30} 有機環系統且 R^3 及 R^4 可為如關於上述第一及第二具體實例所提到之任何基團。

【0040】 必須強調的是，根據第一、第二及第三具體實例之化合物亦可組合使用。亦可能存在上述特定具體實例之一種以上的化合物。

【0041】 較佳地， R^1 、 R^2 獨立地選自環己基、環辛基或環癸基，其可未經取代或經 C_1 至 C_4 烷基取代，且 R^3 、 R^4 獨立地選自 C_1 至 C_4 烷基。

【0042】 在一個特定具體實例中， C_1 至 C_{30} 胺基烷基選自



其中：

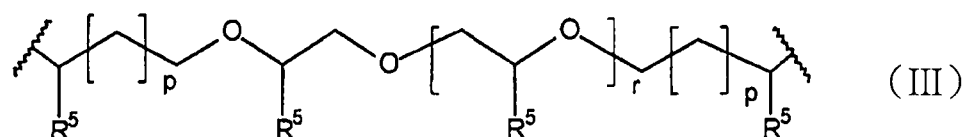
X 為二價基團，對於各重複單元 1 至 n，獨立地選自

(a) 直鏈或分支鏈 C_1 至 C_{20} 烷二基，其可視情況經取代且其可視情況間雜多達 5 個選自 O 及 N 之雜原子，

(b) C_5 至 C_{20} 環烷二基，其可視情況經取代且其可視情況間雜多達 5 個選自 O 及 N 之雜原子，

(c) 式 $-X^1-A-X^2-$ 之 C_6 至 C_{20} 有機基團，其中 X^1 及 X^2 獨立地選自 C_1 至 C_7 直鏈或分支鏈烷二基且 A 選自 C_5 至 C_{12} 芳族部分或 C_5 至 C_{30} 環烷二基，其 H 原子可視情況經取代且其 C 原子可視情況間雜高達 5 個選自 O 及 N 之雜原子，

(d) 式 III 之聚氧伸烷基雙基：



其中 p 為 0 或 1，r 為 1 至 100 之整數，且 R^5 選自 H 及直鏈或分支鏈 C_1 至 C_{20} 烷基；

用於本發明，其限制條件為顯影劑組成物含有如本文所描述之龐大銨化合物。顯影劑組成物典型地呈鹼性且可含有氫氧化鉀、氫氧化鈉、矽酸鈉及其類似物作為主要組分，但高度較佳的是唯一鹼性組分為龐大銨化合物。

【0050】 視情況用於習知顯影劑組成物中之添加劑亦可用於本發明之顯影劑組成物中，且包括穩定劑及溶解助劑以及單羥基醇，其用於移除在顯影之後可以其他方式留在曝光區域上之光阻劑殘餘物。此等視情況選用之添加劑可單獨或根據需要以兩種或大於兩種之組合形式添加至本發明顯影溶液中。

【0051】 除水之外，亦可存在水溶性有機溶劑，尤其若欲顯影負型光阻劑。該等有機溶劑為可與水及其他混配組分混溶之有機溶劑，且可使用習知有機溶劑。特定實例包括亞砒，諸如二甲亞砒；砒，諸如二甲砒，二乙砒、雙(2-羥乙基)砒及四亞甲砒（亦即環丁砒）；醯胺，諸如 N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基乙醯胺及 N,N-二乙基乙醯胺；內醯胺，諸如 N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N-丙基-2-吡咯啉酮、N-羥甲基-2-吡咯啉酮及 N-羥乙基-2-吡咯啉酮；及多羥基醇及其衍生物，諸如乙二醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚及丙二醇單丁醚。

【0052】 包含龐大銨化合物之顯影劑組成物較佳為水溶液。

【0053】 「水性」意謂溶劑包含水、較佳去離子水及最佳超純水作為主要溶劑。水性組成物可含有水可混溶性極性有機溶劑，但其含量僅非

常少，從而無損於組成物之水性。較佳的是溶劑基本上由水、較佳去離子水及最佳超純水組成。超純水之實例具有 5 ppt (ng/kg) 或小於 5 ppt (ng/g) 之濃度、5 ppb (ng/g) 或小於 5 ppb (ng/g) 之陰離子濃度、50 ppb (ng/g) 或小於 50 ppb (ng/g) 之總有機物含量 (TOC)，且每毫升含有少於 10000 個 >0.2 mm 顆粒。

【0054】 為改良表面張力及潤濕能力，在顯影劑組成物中可使用任何類型之界面活性劑，諸如（但不限於）陰離子型、陽離子型、非離子型或兩性離子型界面活性劑。適用於組成物中之界面活性劑的典型量為約 10^{-4} 至約 5 wt%。

【0055】 基板之浸漬時間可為足以使基板上之光阻劑圖案顯影的時間且未特定限制，但通常為約 5 秒至 2 分鐘。處理溫度較佳為約 15-70°C，且尤其為約 20-30°C。

【0056】 本發明進一步提供一種用於製造積體電路裝置、光學裝置、微機械及機械精密裝置之方法，其包含以下步驟：

- (i) 提供基板；
- (ii) 為該基板提供光阻層；
- (iii) 在存在或不存在浸漬液體之情況下經由遮罩將該光阻層曝露於光化輻射；
- (iii) 使該基板與本文所描述之組成物接觸至少一次，以獲得圖案化光阻層；
- 及
- (iv) 將與該基板接觸之該組成物移除。

【0057】 用於製造 IC 裝置、光學裝置、微機械及機械精密裝置之任何習用及已知基板均可用於本發明之方法中。較佳地，該基板為半導體基板，更佳為矽晶圓，包括矽-鎵晶圓，該等晶圓常用於製造 IC 裝置，尤其包含具有 LSI、VLSI 及 ULSI 之 IC 的 IC 裝置。

【0058】 該組成物尤其適合於處理具有結構尺寸為 100 nm 或小於 100 nm、尤其 50 nm 及小於 50 nm 及尤其 32 nm 或小於 32 nm、尤其 22 nm 或小於 22 nm（亦即用於低於 22 nm 技術節點之圖案化材料層）之圖案化材料層的基板。圖案化光阻層較佳具有超過 2 之縱橫比。

【0059】 根據本發明之組成物可應用於沈積於任何材料之基板上的光阻劑。舉例而言，該基板可為

(a) 含有鈣、氮化鈦、鈹或氮化鈹或由其組成之障壁材料層，

(b) 含有至少兩種選自由以下組成之群的不同材料之層或由其組成之多堆疊材料層：矽、多晶矽、二氧化矽、低 k 及超低 k 材料、高 k 材料、除矽及多晶矽以外之半導體以及金屬；及

(c) 含有二氧化矽或低 k 或超低 k 介電材料或由其組成之介電材料層。

【0060】 可使用任何習用及已知正型或負型浸漬光阻劑、EUV 光阻劑或電子束光阻劑。另外，浸漬光阻劑可含有非離子型界面活性劑。適合之非離子型界面活性劑描述於例如 US 2008/0299487 A1（第 6 頁段落[0078]）中。最佳地，浸漬光阻劑為正型抗蝕劑。較佳地，光阻劑為浸漬光阻劑、EUV 光阻劑或電子束光阻劑。

【0061】 在光阻劑顯影之後，藉由使用水性沖洗液體自基板移除顯影劑組成物。在此情況下可使用任何已知沖洗液體。

實施例

實施例 1

【0062】 使用包含氫氧化三甲基金剛烷基銨 (D1) 之顯影劑組成物使具有線間隙結構且線寬為 26 nm (特徵尺寸) 且縱橫比為約 4 之特徵的光阻層顯影。光阻劑線間距為 52 nm。

【0063】 為矽晶圓提供 100 nm 厚之浸漬光阻劑層。使用超純水作為浸漬液體，經由遮罩使光阻層曝露於波長為 193 之 UV 輻射。此後，烘烤經曝光之光阻層且用含有 0.26 N D1 之顯影劑水溶液顯影。使用含有氫氧化四甲基銨 (TMAH) 之化學沖洗溶液對經烘烤及顯影之光阻層進行化學沖洗處理。

【0064】 化學沖洗溶液以膠泥形式塗覆於晶圓上。此後，旋轉乾燥矽晶圓。

【0065】 圖 3 顯示在用 D1 顯影及沖洗處理之後藉由 AFM 量測之各別高度特徵。具有線間距尺寸為 26 nm 且縱橫比為約 4 之圖案的乾燥圖案化光阻層並不顯示任何圖案塌陷。光阻劑中之深溝指示光阻劑之低膨脹。

比較實施例 2

【0066】 重複實施例 1，但改為在光阻劑顯影劑溶液中使用 0.26 N 氫氧化四甲基銨 (D3) 替代界面活性劑 D1。

【0067】 圖 4 顯示藉由使用 TMAH 進行光阻劑顯影處理之結果。與實施例 1 相比，光阻劑線寬尺寸為 26 nm 且縱橫比為約 4 之乾燥圖案化光阻層顯示顯著增強之圖案塌陷。光阻劑中之淺溝指示光阻劑之強膨脹。

實施例 3

公告本

發明摘要

I665177

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

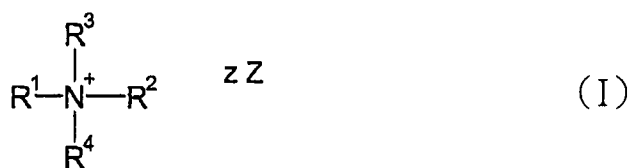
用於製造積體電路裝置、光學裝置、微機械及機械精密裝置之組成物

Composition for Manufacturing Integrated Circuit Devices, Optical Devices,

Micromachines and Mechanical Precision Devices

【中文】

本發明提供用於使塗覆於半導體基板之光阻劑顯影之水性組成物，該水性組成物包含式 I 之四級銨化合物



其中

(a) R^1 選自式 $\text{-X-CR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ 之 C_4 至 C_{30} 有機基團，其中 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 獨立地選自 C_1 至 C_{20} 烷基，且 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 中之兩者或三者可一起形成環系統，且

R^2 、 R^3 及 R^4 選自 R^1 或 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 羥烷基、 C_1 至 C_{30} 胺基烷基或 C_1 至 C_{20} 烷氧基烷基，且 X 為化學鍵或 C_1 至 C_4 二價有機基團，或

(b) R^1 及 R^2 獨立地選自式 IIa 或 IIb 之有機基團



或



其中 Y¹ 為 C₄ 至 C₂₀ 烷二基、Y² 為單環、雙環或三環 C₅ 至 C₂₀ 碳環或雜環芳族系統，且 R³ 及 R⁴ 選自 R¹ 或 C₁ 至 C₁₀ 烷基、C₁ 至 C₁₀ 羥烷基、C₁ 至 C₃₀ 胺基烷基或 C₁ 至 C₂₀ 烷氧基烷基，且 X 為化學鍵或 C₁ 至 C₄ 二價有機基團，且 X 為化學鍵或 C₁ 至 C₄ 二價有機基團，或

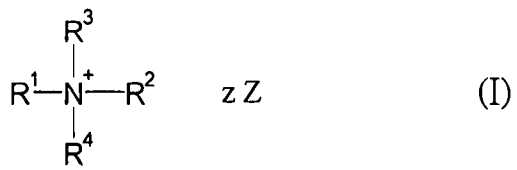
(c) R¹、R²、R³ 及 R⁴ 中之至少兩者一起形成飽和單環、雙環或三環 C₅ 至 C₃₀ 有機環系統，且其餘 R³ 及 R⁴（若存在）一起形成單環 C₅ 至 C₃₀ 有機環系統或選自 C₁ 至 C₁₀ 烷基、C₁ 至 C₁₀ 羥烷基、C₁ 至 C₃₀ 胺基烷基或 C₁ 至 C₂₀ 烷氧基烷基，且 X 為化學鍵或 C₁ 至 C₄ 二價有機基團，或

(d) 其組合，且

其中 Z 為相對離子且 z 為整數，其經選擇以使得整體龐大四級銨化合物不帶電荷。

【英文】

Aqueous composition for developing photoresists applied to semiconductor substrates, said aqueous composition comprising a quaternary ammonium compound of formula I



wherein

(a) R¹ is selected from a C₄ to C₃₀ organic radical of formula -X-CR¹⁰R¹¹R¹², wherein R¹⁰, R¹¹ and R¹² are independently selected from a C₁ to C₂₀ alkyl and two or three of R¹⁰, R¹¹ and R¹² may together form a ring system, and

R^2 , R^3 and R^4 are selected from R^1 or a C_1 to C_{10} alkyl, C_1 to C_{10} hydroxyalkyl C_1 to C_{30} aminoalkyl or C_1 to C_{20} alkoxyalkyl, and X is a chemical bond or a C_1 to C_4 divalent organic radical, or

(b) R^1 and R^2 are independently selected from an organic radical of formula IIa or IIb



or



wherein Y^1 is C_4 to C_{20} alkanediyl, Y^2 is a one-, two- or tricyclic C_5 to C_{20} carbocyclic or heterocyclic aromatic system, and R^3 and R^4 are selected from R^1 or a C_1 to C_{10} alkyl, C_1 to C_{10} hydroxyalkyl, C_1 to C_{30} aminoalkyl, or C_1 to C_{20} alkoxyalkyl, and X is a chemical bond or a C_1 to C_4 divalent organic radical, and X is a chemical bond or a C_1 to C_4 divalent organic radical, or

(c) at least two of R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 together form a saturated mono, bi or tricyclic C_5 to C_{30} organic ring system and the remaining R^3 and R^4 , if any, together form a monocyclic C_5 to C_{30} organic ring system or are selected from a C_1 to C_{10} alkyl, C_1 to C_{10} hydroxyalkyl, C_1 to C_{30} aminoalkyl, or C_1 to C_{20} alkoxyalkyl, and X is a chemical bond or a C_1 to C_4 divalent organic radical, or

(d) a combination thereof, and

wherein Z is a counter-ion and z is an integer, which is chosen so that the overall bulky quaternary ammonium compound is electrically uncharged.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（3）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

圖式

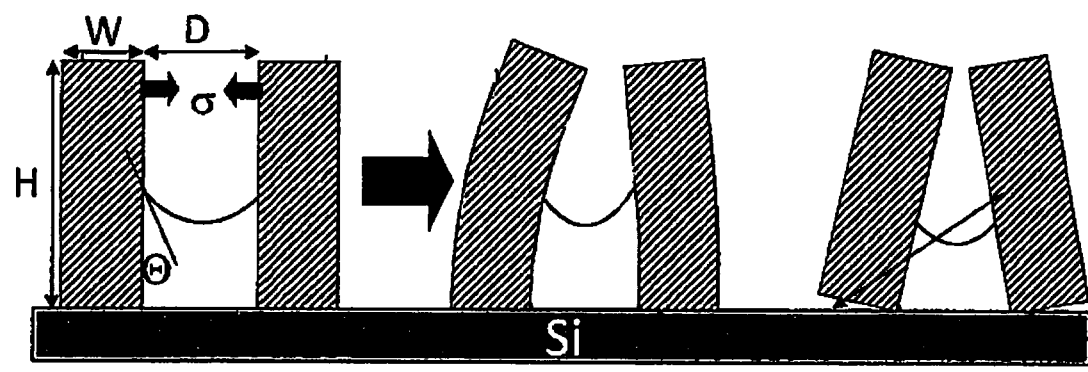


圖1

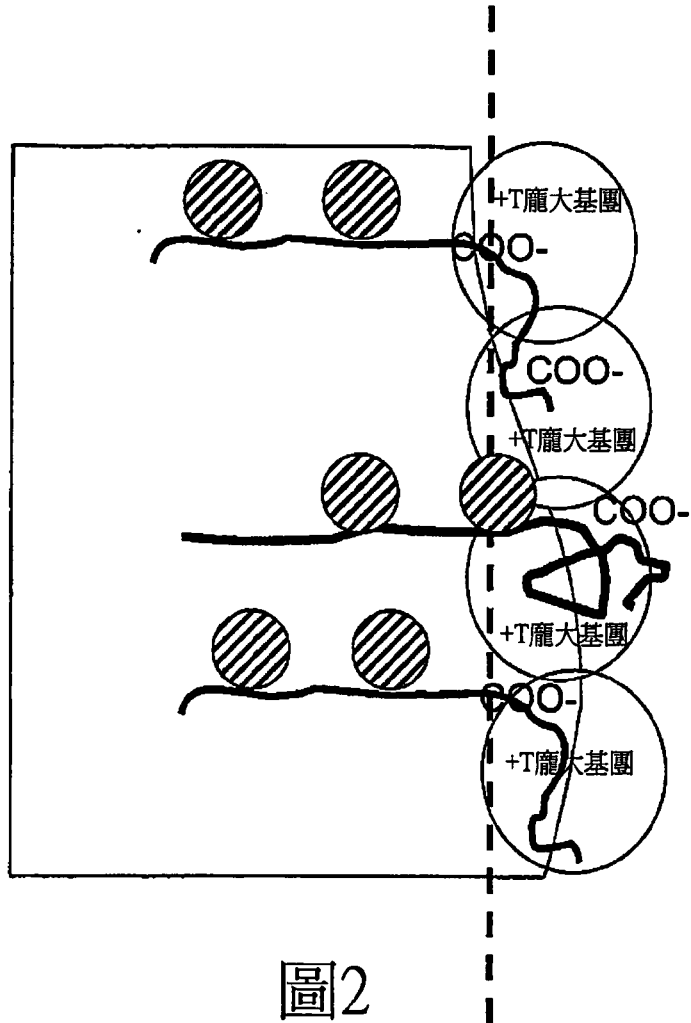


圖2

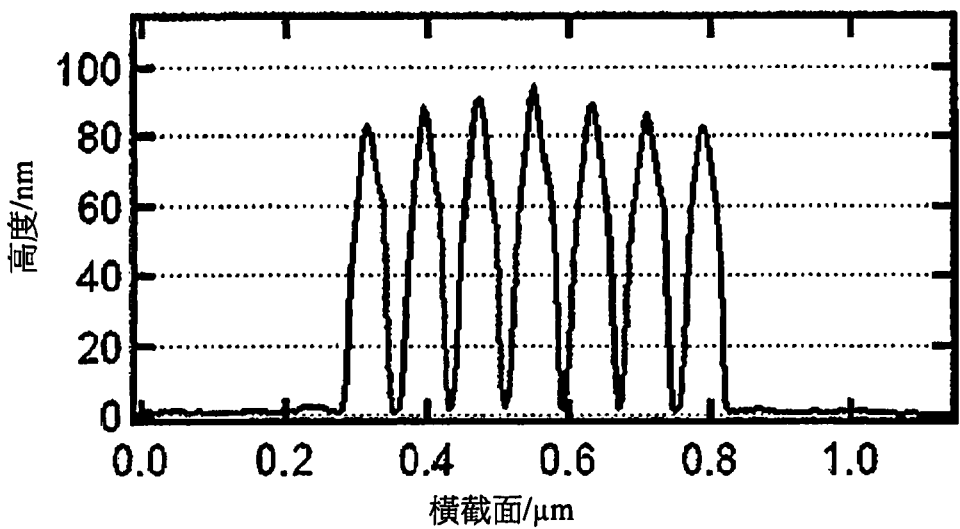


圖3

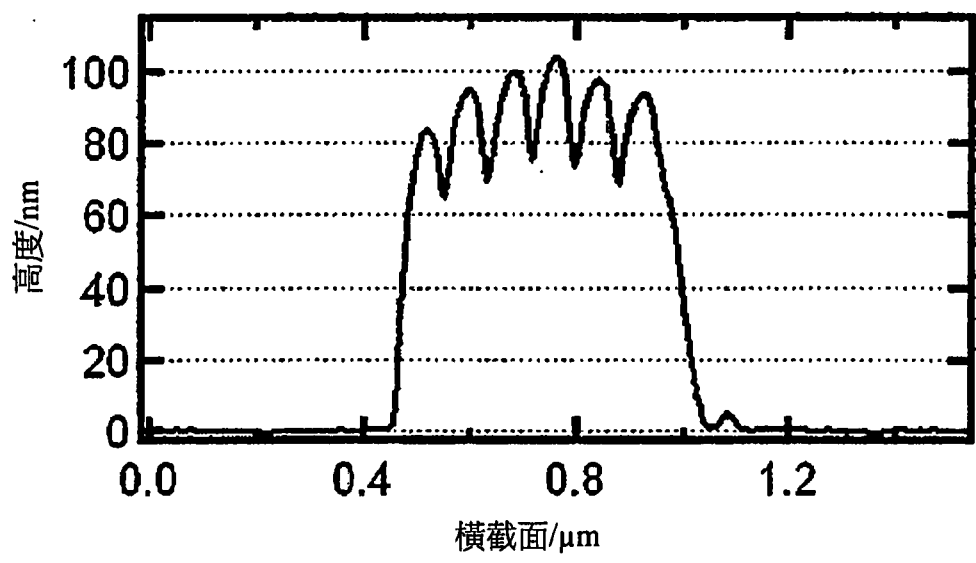


圖4

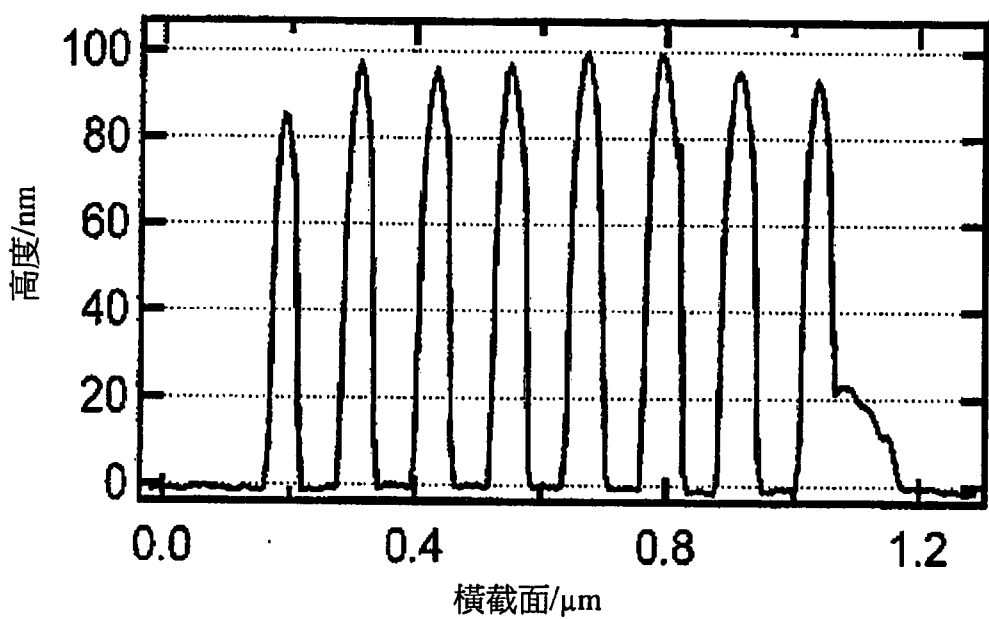


圖5

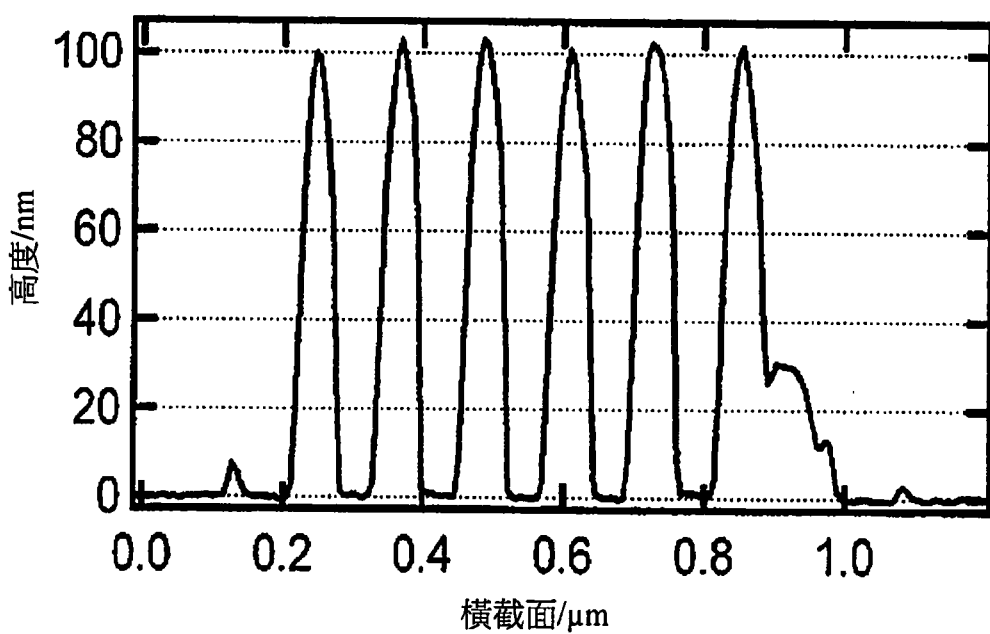
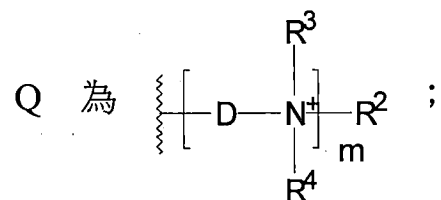


圖6

R^3 及 R^4 為獨立地選自以下之單價基團：直鏈或分支鏈 C_3 至 C_{30} 烷基、 C_5 至 C_{30} 環烷基、 C_1 至 C_{20} 經烷基及 C_2 至 C_4 氧基伸烷基均聚物或共聚物，其所有均可視情況經取代，且其中成對之 R^3-R^4 及相鄰之 R^4-R^4 及 R^3-R^3 可視情況一起形成二價基團 X ，且亦可藉由分支而作為分子之延續部分 Q ，且若 n 等於或大於 2，則 R^3 、 R^4 或 R^3 與 R^4 亦可為氫原子；

n 為 1 至 5 之整數或在 X 、 R^3 及 R^4 中之至少一者包含 C_2 至 C_4 聚氧伸烷基之情況下， n 可為 1 至 10000 之整數，且其限制條件為若存在至少一個 Q ，則 n 包括分枝 Q 之所有重複單元；



m 為 1 至 5 之整數

D 為二價基團，對於各重複單元 1 至 n ，獨立地選自

(a) 直鏈或分支鏈 C_1 至 C_{20} 烷二基，

(b) C_5 至 C_{20} 環烷二基，

(c) C_5 至 C_{20} 芳基，

(d) 式- Z^1 -A- Z^2 -之 C_6 至 C_{20} 芳烷二基，其中 Z^1 及 Z^2 獨立地選自 C_1 至 C_7 烷二基且 A 為 C_5 至 C_{12} 芳族部分，

其所有均可視情況經取代且其可視情況間雜一或多個選自 O 、 S 及 N 之雜原子；

R^5 為獨立地選自以下之單價基團：直鏈或分支鏈 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_5 至 C_{20} 環烷基、 C_5 至 C_{20} 芳基、 C_6 至 C_{20} 烷基芳基及 C_6 至 C_{20} 芳基烷基，其均可視

情況經取代；

以此方式形成雙子化合物（Gemini compound）及核心中包含一個以上氮原子之其他化合物。該等化合物更詳細地描述於美國臨時專利申請案第 61/669686 號中，其以引用之方式併入本文中。

【0043】 較佳地，該組成物進一步包含界面活性劑。該或該等界面活性劑可為陰離子型、陽離子型、非離子型或兩性離子型界面活性劑。

【0044】 較佳地，該組成物之 pH 值為 8 或大於 8，更佳地 pH 值為 9 至 14。

【0045】 較佳地，該基板為半導體基板。

【0046】 龐大銨化合物在組成物中以防止圖案塌陷之量使用。顯影劑溶液中龐大銨化合物添加劑之濃度典型地在約 $1.0 \cdot 10^5$ N 至約 1.5 N（以銨基或相應氫氧根計）範圍內，較佳為約 $1.0 \cdot 10^4$ N 至約 1.0 N，更佳為約 $1.0 \cdot 10^3$ N 至約 0.8 N，最佳為約 0.05 N 至約 0.7 N。

【0047】 Z 為相對離子且 z 為整數，其經選擇以使得整體龐大四級銨化合物不帶電荷。

【0048】 四級銨鹽領域中習用及已知之任何類型有機或無機陰離子 Z 均可用作通式 I 之陽離子的相對離子。較佳地，Z 為陰離子 Z^x ，其中 x 選自 1、2、3 或 4，較佳為 1 或 2。適合相對離子之特定實例選自氫氧根、氯離子、溴離子、硝酸根、硫酸根、單甲基硫酸根、甲酸根、乙酸根及丙酸根離子，但本發明不限於此。最佳地，使用氫氧根作為相對離子，因為鹼性顯影劑組成物中總會存在氫氧根離子且可避免其他陰離子之污染。

【0049】 在顯影劑組成物方面，任何適合之商業顯影劑組成物均可

【0068】 重複實施例 1，但改為在光阻劑顯影劑溶液中使用 0.26 N 氫氧化二甲基二環己基銨 (D2) 替代界面活性劑 D1 且線寬為 40 nm 且光阻劑線間距為 80 nm。

【0069】 圖 5 顯示在用 D2 顯影及沖洗處理之後藉由 AFM 量測之各別高度特徵。光阻劑線寬尺寸為 40 nm 且縱橫比為約 2.5 之乾燥圖案化光阻層並不顯示任何圖案塌陷。光阻劑中之深溝指示光阻劑之低膨脹。

比較實施例 4

【0070】 重複實施例 3，但改為在光阻劑顯影劑溶液中使用 0.26 N D3 替代 D2。

【0071】 圖 6 顯示藉由使用 D3 進行光阻劑顯影處理之結果。與實施例 3 相比，光阻劑線寬尺寸為 40 nm 且縱橫比為約 2.5 之乾燥圖案化光阻層顯示顯著增強之圖案塌陷。

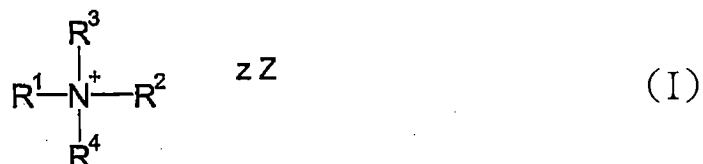
【符號說明】

【0072】

D	間距寬度
H	高度
W	寬度
θ	接觸角
σ	毛細管力

申請專利範圍

1. 一種使塗覆於半導體基板之光阻層顯影之水性組成物之用途，以獲得線間距尺寸為 50 nm 或小於 50 nm 且縱橫比為 2 或大於 2 之圖案化光阻層，其中該組成物包含式 I 之四級銨化合物



其中

- (a) R^1 選自式 $\text{-X-CR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ 之 C_4 至 C_{30} 有機基團，其中 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 獨立地選自 C_1 至 C_{20} 烷基，且 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 中之兩者或三者可一起形成環系統，且
 R^2 、 R^3 及 R^4 選自 R^1 或 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 羥烷基、 C_1 至 C_{30} 胺基烷基或 C_1 至 C_{20} 烷氧基烷基，且 X 為化學鍵或 C_1 至 C_4 二價有機基團，
 或

- (b) R^1 及 R^2 獨立地選自式 IIa 之有機基團



其中 Y^1 為 C_4 至 C_{20} 烷二基，且 R^3 及 R^4 選自 R^1 或 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 羥烷基、 C_1 至 C_{30} 胺基烷基或 C_1 至 C_{20} 烷氧基烷基，且 X 為化學鍵或 C_1 至 C_4 二價有機基團，或

- (c) R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之至少兩者一起形成飽和雙環或三環 C_5 至 C_{30} 有機環系統，且其餘 R^3 及 R^4 若存在則一起形成單環 C_5 至 C_{30} 有機環系統或選自 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 羥烷基、 C_1 至 C_{30} 胺基烷基或 C_1

至 C₂₀ 烷氧基烷基，或

(d) 其組合，且

其中 Z 為相對離子且 z 為正整數，其經選擇以使得整體龐大四級銨化合物不帶電荷。

2. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中 R¹ 中之 R¹⁰、R¹¹ 及 R¹² 獨立地選自 C₁ 至 C₈ 烷基且 R²、R³ 及 R⁴ 獨立地選自 C₁ 至 C₄ 烷基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中

R¹、R² 獨立地選自環己基、環辛基或環癸基，其可未經取代或經 C₁ 至 C₄ 烷基取代，且

R³、R⁴ 獨立地選自 C₁ 至 C₄ 烷基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中該 C₁ 至 C₃₀ 胺基烷基選自



其中：

X 為二價基團，對於各重複單元 1 至 n，獨立地選自

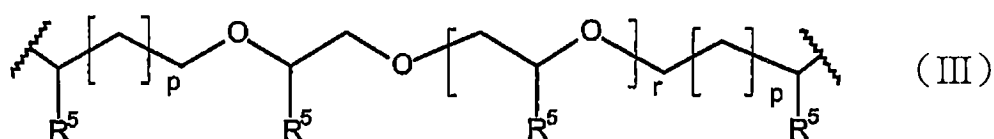
(a) 直鏈或分支鏈 C₁ 至 C₂₀ 烷二基，其可未經取代或經取代且其可間雜多達 5 個選自 O 及 N 之雜原子或不包含雜原子，

(b) C₅ 至 C₂₀ 環烷二基，其可未經取代或經取代且其可間雜多達 5 個選自 O 及 N 之雜原子或不包含雜原子，

(c) 式-X¹-A-X²-之 C₆ 至 C₂₀ 有機基團，其中 X¹ 及 X² 獨立地選自 C₁ 至 C₇ 直鏈或分支鏈烷二基且 A 選自 C₅ 至 C₁₂ 芳族部分或 C₅ 至 C₃₀ 環烷二基，其 H 原子可未經取代或經取代且其 C 原子可間雜多達 5 個選自

O 及 N 之雜原子或不包含雜原子，

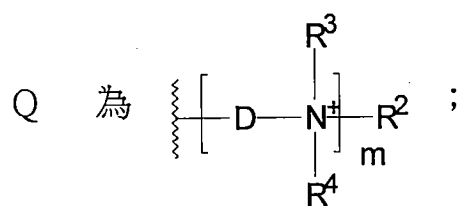
(d) 式 III 之聚氧伸烷基雙基：



其中 p 為 0 或 1, r 為 1 至 100 之整數，且 R^5 選自 H 及直鏈或分支鏈 C_1 至 C_{20} 烷基；

R^3 及 R^4 為獨立地選自以下之單價基團：直鏈或分支鏈 C_5 至 C_{30} 烷基、 C_5 至 C_{30} 環烷基、 C_1 至 C_{20} 經烷基及 C_2 至 C_4 氧基伸烷基均聚物或共聚物，其所有均可未經取代或經取代，且其中成對之 R^3 - R^4 及相鄰之 R^4 - R^4 及 R^3 - R^3 可一起形成二價基團 X 或不一起形成二價基團 X，且亦可藉由分支而作為分子之延續部分 Q，且若 n 等於或大於 2，則 R^3 、 R^4 或 R^3 與 R^4 亦可為氫原子；

n 為 1 至 5 之整數或在 X、 R^3 及 R^4 中之至少一者包含 C_2 至 C_4 聚氧伸烷基之情況下， n 可為 1 至 10000 之整數，且其限制條件為若存在至少一個 Q，則 n 包括分支 Q 之所有重複單元；



m 為 1 至 5 之整數

D 為二價基團，對於各重複單元 1 至 n ，獨立地選自

(a) 直鏈或分支鏈 C_1 至 C_{20} 烷二基，

(b) C_5 至 C_{20} 環烷二基，

(c) C_5 至 C_{20} 芳基，

(d) 式- Z^1 -A- Z^2 -之 C_6 至 C_{20} 芳烷二基，其中 Z^1 及 Z^2 獨立地選自 C_1 至 C_7 烷二基且 A 為 C_5 至 C_{12} 芳族部分，

其所有均可未經取代或經取代且其可間雜一或多個選自 O、S 及 N 之雜原子或不包含雜原子；

R^5 為獨立地選自以下之單價基團：直鏈或分支鏈 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_5 至 C_{20} 環烷基、 C_5 至 C_{20} 芳基、 C_6 至 C_{20} 烷基芳基及 C_6 至 C_{20} 芳基烷基，其均可未經取代或經取代。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之用途，其中 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 中之至少兩者一起形成單環、雙環或三環系統。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之用途，其中 R^1 選自雙環[2.2.1]庚烷、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷且 R^2 、 R^3 及 R^4 獨立地選自直鏈 C_1 至 C_4 烷基。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之用途，其中 R^1 及 R^2 選自 C_5 至 C_{10} 環烷基且 R^3 及 R^4 獨立地選自直鏈 C_1 至 C_4 烷基。
8. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之用途，其進一步包含界面活性劑。
9. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之用途，其中 Z 為 OH。
10. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之用途，該組成物之 pH 值為 8 或大於 8。
11. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之用途，該組成物之 pH 值為 9 至 14。
12. 一種用於製造積體電路裝置、光學裝置、微機械及機械精密裝置之方

法，其包含以下步驟：

- (i) 提供基板
 - (ii) 為該基板提供光阻層；
 - (iii) 在存在或不存在浸漬液體之情況下經由遮罩將該光阻層曝露於光化輻射；
 - (iv) 使該基板與如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項之用途中所定義的水性組成物接觸至少一次，以獲得圖案化光阻層，其中該等圖案化材料層之特徵尺寸為 50 nm 或小於 50 nm 且縱橫比大於 2；及
 - (v) 將與該基板接觸之該組成物移除。
13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該基板為半導體基板。
14. 如申請專利範圍第 12 項或第 13 項中任一項之方法，其中該光阻層為浸漬光阻劑、EUV 光阻劑或電子束光阻劑所形成。
15. 如申請專利範圍第 12 項或第 13 項中任一項之方法，其中該等積體電路裝置包含具有大型積體(LSI)、極大型積體(VLSI)或超大型積體(ULSI)之積體電路。