



(21)申請案號：112124982

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 04 日

(51)Int. Cl. :

H01L29/66 (2006.01)

H01L29/06 (2006.01)

H01L29/41 (2006.01)

(30)優先權：2022/12/09美國63/386,751

2023/02/10美國18/167,741

(71)申請人：台灣積體電路製造股份有限公司 (中華民國) TAIWAN SEMICONDUCTOR
MANUFACTURING COMPANY, LTD. (TW)
新竹市新竹科學工業園區力行六路八號

(72)發明人：訾安仁 ZI, AN-REN (TW)；張慶裕 CHANG, CHING-YU (TW)

(74)代理人：李世章；秦建譜

申請實體審查：有申請專利範圍項數：20 項圖式數：8共 77 頁

(54)名稱

用於形成半導體裝置的方法

(57)摘要

提供了用於形成半導體裝置之方法。該方法包括在基板上形成塗覆層之步驟，該塗覆層包含可切換聚合物及酸產生劑，該可切換聚合物包含聚合物主鏈及連接至該聚合物主鏈之側基。該等側基包括酸不穩定基團及交聯基團。隨後進行烘烤製程以引起該等交聯基團之交聯以形成交聯塗覆層。接著，將光阻劑層沉積至該交聯塗覆層上。在將該光阻劑層及該交聯塗覆層選擇性地曝光於圖案化輻射之後，顯影該選擇性曝光的光阻劑層及該交聯塗覆層以在該光阻劑層及該交聯塗覆層上形成開口的圖案。

A method for forming a semiconductor device is provided. The method includes forming a coating layer over a substrate, the coating layer comprising a switchable polymer comprising a polymer backbone and pendant groups attached to the polymer backbone and an acid generator. The pendant groups include acid labile groups and crosslinking groups. A baking process is then performed to cause crosslinking of the crosslinking groups to form a crosslinked coating layer. Next, a photoresist layer is deposited over the crosslinked coating layer. After selectively exposing the photoresist layer and the crosslinked coating layer to a patterning radiation, the selectively exposed photoresist layer and the crosslinked coating layer are developed to form a pattern of openings in the photoresist layer and the crosslinked coating layer.

指定代表圖：

符號簡單說明：
100:方法
102、104、106、
108、110、112:操作



第 1 圖

【發明摘要】

【中文發明名稱】用於極紫外或電子束金屬抗蝕劑的可切換基板

【英文發明名稱】SWITCHABLE SUBSTRATE FOR EXTREME ULTRAVIOLET
OR E-BEAM METALLIC RESIST

【中文】

提供了用於形成半導體裝置之方法。該方法包括在基板上形成塗覆層之步驟，該塗覆層包含可切換聚合物及酸產生劑，該可切換聚合物包含聚合物主鏈及連接至該聚合物主鏈之側基。該等側基包括酸不穩定基團及交聯基團。隨後進行烘烤製程以引起該等交聯基團之交聯以形成交聯塗覆層。接著，將光阻劑層沉積至該交聯塗覆層上。在將該光阻劑層及該交聯塗覆層選擇性地曝光於圖案化輻射之後，顯影該選擇性曝光的光阻劑層及該交聯塗覆層以在該光阻劑層及該交聯塗覆層上形成開口的圖案。

【英文】

A method for forming a semiconductor device is provided. The method includes forming a coating layer over a substrate, the coating layer comprising a switchable polymer comprising a polymer backbone and pendant groups attached to the polymer backbone and an acid generator. The pendant groups include acid labile groups and crosslinking groups. A baking process is then performed to cause crosslinking of the crosslinking groups to form a crosslinked coating layer. Next, a photoresist layer is

deposited over the crosslinked coating layer. After selectively exposing the photoresist layer and the crosslinked coating layer to a patterning radiation, the selectively exposed photoresist layer and the crosslinked coating layer are developed to form a pattern of openings in the photoresist layer and the crosslinked coating layer.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

100 : 方法

102、104、106、108、110、112：操作

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於極紫外或電子束金屬抗蝕劑的可切換基板

【英文發明名稱】SWITCHABLE SUBSTRATE FOR EXTREME ULTRAVIOLET
OR E-BEAM METALLIC RESIST

【技術領域】無

【先前技術】

【0001】 半導體積體電路(integrated circuit, IC)行業經歷了指數增長。IC材料及設計方面的技術進步產生了多代IC,其中每一代均具有比上一代更小且更複雜的電路。在IC進化過程中,功能密度(亦即,每芯片面積之互連裝置數量)普遍增加,而幾何尺寸(亦即,可使用製造製程產生之最小元件(或線))已減小。這種按比例縮小的製程通常藉由提高生產效率及降低相關成本來提供益處。這種按比例縮小亦增加了處理及製造IC之複雜性。

【發明內容】無

【圖式簡單說明】

【0002】 當結合隨附圖式閱讀時,自以下詳細描述中可最好地理解本揭示案之態樣。應注意,根據行業之標準作法,

各種特徵並未按比例繪製。事實上，為了論述之清楚起見，可任意地增加或減小各種特徵之尺寸。

第 1 圖係根據一些實施例之用於製造半導體裝置之方法的流程圖。

第 2 A 圖至第 2 F 圖係使用根據一些實施例之第 1 圖之方法製造的半導體裝置的橫截面圖。

第 3 圖示出了根據一些實施例之塗覆層中的例示性可切換聚合物。

第 4 A 圖示出了根據一些實施例之例示性有機金屬化合物。

第 4 B 圖示出了根據一些實施例之有機金屬化合物在水存在下之例示性反應。

第 5 圖示出了根據一些實施例之有機金屬化合物之例示性反應。

第 6 A 圖示出了根據一些實施例之可切換聚合物的酸不穩定基團的例示性裂解反應。

第 6 B 圖示出了根據一些實施例之光阻劑層中之有機金屬化合物與塗覆層中之脫保護的可切換聚合物之間的例示性縮合反應。

第 7 圖係根據一些實施例之用於製造半導體裝置之方法

的流程圖。

第 8 A 圖至第 8 E 圖係使用根據一些實施例之第 7 圖之方法製造的半導體裝置的橫截面圖。

【實施方式】

【0003】 以下揭示內容提供了許多不同的實施例或實例，用於實現所提供主題之不同特徵。下文描述了元件、值、操作、材料、佈置或類似者之具體實例以簡化本揭示案。當然這些實例僅為例示性的且並不意欲為限制性的。考慮了其他元件、值、操作、材料、佈置及類似者。舉例而言，在下面的描述中在第二特徵上方或之上形成第一特徵可包括第一特徵及第二特徵係以直接接觸而形成的實施例，且亦可包括可在第一特徵與第二特徵之間形成額外特徵，使得第一特徵及第二特徵可不直接接觸的實施例。另外，本揭示案可在各種實例中重複元件符號及/或字母。這種重複是出於簡單及清楚之目的，且其本身並不規定所論述之各種實施例與/或組態之間的關係。

【0004】 此外，本文中可使用空間相對術語，諸如「下方」、「在...之下」、「下」、「上方」、「上」及類似術語，以便於描述，以描述一個零件或特徵與另一(些)零件或特徵之關係，如圖中所示。除圖中所描繪的定向之外，空間相對術語亦意欲涵蓋裝置在使用或操作中之不同定向。系統可以其他方式定向(旋轉 90 度或在其他定向上)，且可同

樣相應地解釋本文所使用之空間相對描述符。

【0005】 在描述本揭示案之化合物、組合物、方法及製程時，除非另有說明，否則以下術語具有以下含義。

【0006】 如本文所描述的，本文所揭露之化合物可視情況經一或多個取代基取代，諸如下文一般說明的，或如本揭示案之特定類別、亞類及物質所例示。應瞭解，片語「視情況經取代」可與片語「經取代或未經取代」互換使用。通常，術語「經取代」，無論前面是否具有術語「視情況」，均指用指定取代基之自由基置換給定結構中之一或多個氫自由基。除非另有說明，否則視情況經取代的基團可在該基團之各可取代位置上具有取代基。當給定結構中之超過一個位置可經超過一個選自規定基團之取代基取代時，取代基在每個位置可為相同的或不同的。

【0007】 「胺基」係指 -NH₂ 基團。

【0008】 「羧基」係指 -CO₂H 基團。

【0009】 「羰基」係指 -C=O 基團。

【0010】 「羥基(hydroxy/hydroxyl)」係指 -OH 基團。

【0011】 「側氧基」係指 =O 取代基。

【0012】 「硝基」係指 -NO₂ 基團。

【0013】 「烷基」係指僅由碳原子及氫原子組成的直鏈或支

鏈烴基，其為飽和或不飽和的（亦即，含有一或多個雙鍵及/或三鍵），具有一至十二個碳原子（C 1 - C 12 烷基），較佳一至八個碳原子（C 1 - C 8 烷基）或一至六個碳原子（C 1 - C 6 烷基），並且其藉由單鍵連接至分子之其餘部分，例如甲基、乙基，正丙基、1-甲基乙基（異丙基）、正丁基、正戊基、1,1-二甲基乙基（三級丁基）、3-甲基己基、2-甲基己基、乙烯基、丙-1-烯基、丁-1-烯基、戊-1-烯基、戊-1,4-二烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基及類似基團。除非說明書中另有具體說明，否則烷基可視情況經取代。

【0014】 「伸烷基」或「伸烷基鏈」係指將分子之其餘部分連接至取代基的僅由碳及氫組成的直鏈或支鏈二價烴鏈，該直鏈或支鏈二價烴鏈係飽和或不飽和的（亦即，含有一或多個雙鍵及/或三鍵）且具有一至十二個碳原子，例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸正丁基、伸乙烯基、伸丙烯基、伸正丁烯基、伸丙炔基、伸正丁炔基及類似基團。伸烷基鏈經由單鍵或雙鍵連接至分子之其餘部分且經由單鍵或雙鍵連接至取代基。伸烷基鏈與分子之其餘部分及與取代基之連接點可經由鏈內之一個碳或任兩個碳來達成。除非說明書中另有具體說明，否則伸烷基鏈可視情況經取代。

【0015】 「烷氧基」係指式 - O R_a 之基團，其中 R_a 為如上文所定義的含有一至十二個碳原子之烷基。除非說明書中另有具體說明，否則烷氧基可視情況經取代。

【0016】 「烷基」係指式 $-NHR_a$ 或 $-NR_aR_a$ 之基團，其中各 R_a 獨立地為如上文所定義的含有一至十二個碳原子之烷基。除非說明書中另有具體說明，否則烷基可視情況經取代。

【0017】 「鹼胺」係指 $-NR_aR_b$ 自由基，其中 R_a 及 R_b 獨立地為 H、烷基或芳基。除非說明書中另有具體說明，否則鹼胺基團可視情況經取代。

【0018】 「芳基」係指包含氫、6 至 18 個碳原子及至少一個芳香環之烴環系統基團。出於本揭露之目的，芳基可為單環、雙環、三環或四環環系統，該環系統可包括稠合或橋接環系統。芳基包括但不限於衍生自醋蔥烯 (aceanthrylene)、茛烯 (acenaphthylene)、醋菲烯 (acephenanthrylene)、蔥、萸、苯、蒽 (chrysene)、螢蔥 (fluoranthene)、萸、不對稱吲丹烯 (as-indacene)、對稱吲丹烯、茛烷、茛、萘、萘 (phenylene)、菲、七曜烯 (pleiadene)、芘及聯伸三苯。除非說明書中另有具體說明，否則術語「芳基」或前綴「ar-」(諸如在「芳烷基」中)意在包括視情況經取代之芳基。

【0019】 「環烷基」或「碳環」係指僅由碳及氫原子組成的穩定的芳香族單環或多環烴基，該烴基可包括稠合或橋接環系統，具有三至十五個碳原子，較佳具有三至十個碳原子，並且該烴基係飽和或不飽和的且藉由單鍵連接至分子之其餘部分。單環環烷基包括例如環丙基、環丁基、環戊

基、環己基、環庚基及環辛基。多環環烷基包括例如金剛烷基、降莰基、十氫萘基、7,7-二甲基-雙環[2.2.1]庚烷基及類似基團。除非說明書中另有具體說明，否則環烷基可視情況經取代。

【0020】 「鹵基」或「鹵素」係指溴基、氯基、氟基及碘基。

【0021】 「鹵烷基」係指經一或多個如上文所定義之鹵基取代的如上文所定義的烷基，例如三氟甲基、二氟甲基、三氯甲基、2,2,2-三氟乙基、1,2-二氟乙基、3-溴-2-氟丙基、1,2-二溴乙基及類似基團。除非說明書中另有具體說明，否則鹵烷基可視情況經取代。

【0022】 「雜環基」或「雜環」係指由二至十二個碳原子及一至六個選自氮、氧及硫之雜原子組成的穩定的3員至18員非芳香環基團。除非說明書中另有具體說明，否則雜環基可為單環、雙環、三環或四環環系統，該環系統可包括稠合或橋接環系統；且雜環基中之氮、碳或硫原子可視情況經氧化；氮原子可視情況經四級銨化；且雜環基可為部分或完全飽和的。此類雜環基之實例包括但不限於二氧戊環基、噻吩基[1,3]二硫環己基、十氫異喹啉基、咪唑啉基、咪唑啉基、異四氫噻唑基、異噁唑啉基、嗎啉基、八氫吡啶基、八氫異吡啶基、2-側氧基哌嗪基、2-側氧基哌啶基、2-側氧基吡咯啉基、噁唑啉基、哌啶基、哌嗪基、4-哌啶酮基、吡咯啉基、吡唑啉基、奎寧環基、四氫噻唑基、四氫呋喃基、三噻啉基、四氫哌喃基、硫代嗎啉基、硫嗎啉

基、1 - 側氧基 - 硫代嗎啉基及 1,1 - 二側氧基 - 硫代嗎啉基。
除非說明書中另有具體說明，否則雜環基可視情況經取代。

【0023】 「*N*-雜環基」係指含有至少一個氮的如上文所定義之雜環基，並且其中雜環基與分子之其餘部分的連接點係通過雜環基中之氮原子。除非說明書中另有具體說明，否則 *N*-雜環基可視情況經取代。

【0024】 「雜環基烷基」係指式 - $R_b R_e$ 之基團，其中 R_b 係如上文所定義之伸烷基鏈且 R_e 係如上文所定義之雜環基，並且若雜環基係含氮雜環基，則雜環基可在氮原子處連接至烷基。除非說明書中另有具體說明，否則雜環基烷基可視情況經取代。

【0025】 「雜芳基」係指包含氮原子、一至十三個碳原子、一至六個選自氮、氧及硫之雜原子及至少一個芳香環的 5 員至 14 員環系統基團。出於本揭露之目的，雜芳基可為單環、雙環、三環或四環環系統，該環系統可包括稠合或橋接環系統；且雜芳基中之氮、碳或硫原子可視情況經氧化；氮原子可視情況經四級銨化。實例包括但不限於氮呋基、吡啶基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并吡啶基、苯并二氧呋基、苯并呋喃基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并噻二唑基、苯并[*b*][1,4]二噁呋基、1,4-苯并二噁烷基、苯并蔡並呋喃基、苯并噁唑基、苯并二氧呋基、苯并二噁英基、苯并哌喃基、苯并哌喃酮基、苯并呋喃基、苯并呋喃

酮基、苯并噻吩基(苯并苯硫基)、苯并三唑基、苯并[4,6]咪唑并[1,2-a]吡啶基、呋唑基、噌啉基、二苯并呋喃基、二苯并苯硫基、呋喃基、呋喃酮基、異噻唑基、咪唑基、吲唑基、吲哚基、吲唑基、異吲哚基、吲哚啉基、異吲哚啉基、異喹啉基、吲嗪基、異噁唑基、蔡啶基、噁二唑基、2-噁氮呋基、噁唑基、環氧乙烷基、1-氧化吡啶基、1-氧化嘧啶基、1-氧化吡嗪基、1-氧化噻嗪基、1-苯基-1*H*-吡咯基、啡嗪基、啡噻嗪基、啡噁嗪基、呔嗪基、喋啶基、嘌吟基、吡咯基、吡唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、噻嗪基、喹唑啉基、喹噁啉基、喹啉基、奎寧環基、異喹啉基、四氫喹啉基、噻唑基、噻二唑基、三唑基、四唑基、三嗪基及苯硫基(亦即噻吩基)。除非說明書中另有具體說明，否則雜芳基可視情況經取代。

【0026】 「*N*-雜芳基」係指含有至少一個氮的如上文所定義之雜芳基，並且其中雜芳基與分子之其餘部分的連接點係通過雜芳基中之氮原子。除非說明書中另有具體說明，否則 *N*-雜芳基可視情況經取代。

【0027】 「雜芳烷基」係指式 -R_bR_f 之基團，其中 R_b 係如上文所定義之伸烷基鏈且 R_f 係如上文所定義之雜芳基。除非說明書中另有具體說明，否則雜芳烷基可視情況經取代。

【0028】 「羧烷基」係指包含至少一個羧基取代基之烷基。一或多個-OH 取代基可位於一級、二級或三級碳原子上。

除非說明書中另有具體說明，否則羥烷基可視情況經取代。

【0029】 「羥烷基醚」係指包含至少一個羥基取代基之烷基醚基團。一或多個 -OH 取代基可位於一級、二級或三級碳原子上。除非說明書中另有具體說明，否則羥烷基醚基團可視情況經取代。

【0030】 「磷酸酯」係指 -OS(O)₂R_a 基團，其中 R_a 係烷基或芳基。除非說明書中另有具體說明，否則磷酸酯基團可視情況經取代。

【0031】 本文所用之術語「經取代」意謂其中至少一個氫原子由與非氫原子之鍵置換的上述基團(亦即烷基、仲烷基、烷氧基、烷基胺、醯胺、芳基、環烷基等)中之任一者，該等非氫原子諸如但不限於：鹵素原子，諸如 F、Cl、Br 及 I；諸如羥基、烷氧基及酯基之基團中之氧原子；諸如硫醇基、硫代烷基、碲基、磺醯基及亞碲基之基團中之硫原子；諸如胺、醯胺、烷基胺、二烷基胺、芳基胺、烷芳基胺、二芳基胺、N-氧化物、醯亞胺及烯胺之基團中之氮原子；諸如三烷基矽烷基、二烷芳基矽烷基、烷基二芳基矽烷基及三芳基矽烷基之基團中之矽原子；以及各種其他基團中之其他雜原子。「經取代」亦意謂其中一或多個氫原子由與雜原子之高階鍵(例如雙鍵或三鍵)置換的上述基團中之任一者，該雜原子諸如側氧基、羰基、羧基及酯基中之氧；及諸如亞胺、肟、腙及肟中之氮。舉例而言，「經取代」

包括其中一或多個氫原子經 $-NR_gR_h$ 、 $-NR_gC(=O)R_h$ 、 $-NR_gC(=O)NR_gR_h$ 、 $-NR_gC(=O)OR_h$ 、 $-NR_gSO_2R_h$ 、 $-OC(=O)NR_gR_h$ 、 $-OR_g$ 、 $-SR_g$ 、 $-SOR_g$ 、 $-SO_2R_g$ 、 $-OSO_2R_g$ 、 $-SO_2OR_g$ 、 $=NSO_2R_g$ 及 $-SO_2NR_gR_h$ 置換的上述基團中之任一者。「經取代」亦意謂其中一或多個氫原子經 $-C(=O)R_g$ 、 $-C(=O)OR_g$ 、 $-C(=O)NR_gR_h$ 、 $-CH_2SO_2R_g$ 、 $-CH_2SO_2NR_gR_h$ 置換的上述基團中之任一者。在上文中， R_g 及 R_h 相同或不同，且獨立地為氫、烷基、烷氧基、烷胺基、硫代烷基、芳基、芳烷基、環烷基、環烷基烷基、鹵烷基、雜環基、*N*-雜環基、雜環基烷基、雜芳基、*N*-雜芳基及/或雜芳基烷基。「經取代」進一步意謂上述基團中之任一者，在該等基團中一或多個氫原子由與以下之鍵置換：胺基、氰基、羥基、亞胺基、硝基、側氧基、硫基、鹵基、烷基、烷氧基、烷胺基、硫代烷基、芳基、芳烷基、環烷基、環烷基烷基、鹵烷基、雜環基、*N*-雜環基、雜環基烷基、雜芳基、*N*-雜芳基及/或雜芳基烷基。另外，前述取代基中之每一者亦可視情況經上述取代基中之一或多者取代。

【0032】 IC 製造使用一或多種光蝕刻製程以將幾何圖案轉移至薄膜或基板上。半導體上之幾何形狀及圖案構成了複雜的結構，使摻雜劑、電氣特性及導線能夠構成電路且實現技術目的。在光蝕刻製程中，將光阻劑作為薄膜施加至基板上，且隨後透過光罩曝光於一或多種類型的輻射或光。

光罩含有透明及不透明的特徵，該等特徵界定了將在光阻劑層中產生的圖案。光阻劑中曝光於透過光罩之光的區域可溶於或不可溶於稱為顯影劑之特定類型的溶液。在所曝光區域可溶之情況下，在光阻劑中產生光罩之正像，且這種類型的光阻劑稱為正性光阻劑。另一方面，若未曝光的區域由顯影液溶解，則在光阻劑中產生負像，且這種類型的光阻劑稱為負性光阻劑。顯影劑移除更易溶解的區域，將圖案化的光阻劑留在原處。抗蝕劑圖案隨後在後續蝕刻製程中用作蝕刻遮罩，將圖案轉移至下層材料層，從而在下層材料層中複製遮罩圖案。替代地，抗蝕劑圖案隨後在施加至諸如外延半導體層之下層材料層的後續離子植入製程中用作離子植入遮罩。

【0033】 實現亞 20 nm 半間距解析度之極紫外 (EUV) 蝕刻術正在開發中，用於下一代亞 5 nm 節點的大量生產。EUV 蝕刻術需要具有高靈敏度的高性能光阻劑，以降低高功率曝光源之成本，且提供良好的圖像解析度。

【0034】 隨著特徵大小減小至低於 40 nm 圖案間距，線寬解析度受到影響。在小間距及高深寬比圖案中，難以移除殘留的光阻劑或浮渣。為了改進 EUV 蝕刻操作中之線寬粗糙度 (line width roughness, LWR)，根據本揭示案之實施例在光阻劑層下方或在光阻劑層頂部形成塗覆層，該塗覆層包括具有聚合物主鏈以及連接至該聚合物主鏈之懸垂酸不穩定基團及交聯基團的可切換聚合物。在輻射時，

塗覆層之曝光區域中的可切換聚合物的酸不穩定基團自聚合物主鏈裂解以產生反應性官能基，該等反應性官能基與光阻劑層中之有機金屬化合物反應以在其間形成共價鍵。因此，塗覆層有助於增強崩潰窗口、降低 LWR 且微調抗蝕劑圖案的輪廓形狀。藉由在光阻劑層下方或上方使用塗覆層，崩潰窗口可擴大約 0.5 nm 至 2 nm，LWR 可提高 5% 以上，且抗蝕劑圖案完整性可提高 10% 以上。在一些實施例中，在光阻劑層下方形成塗覆層且充當底部抗反射塗層 (bottom anti-reflective coating, BARC)。在一些實施例中，在光阻劑層之頂部形成塗覆層且充當頂部抗反射塗層 (top anti-reflective coating, TARC)。

【0035】 第 1 圖為示出根據本揭示案之一些實施例的用於形成半導體裝置 200 之方法 100 的流程圖。第 2A 圖至第 2F 圖係根據本揭示案之一些實施例的處於各個製造階段的半導體裝置 200 的橫截面圖。參考如第 2A 圖至第 2F 圖中所示的半導體裝置 200 的橫截面圖描述方法 100 之中間步驟。應理解，對於該方法之額外實施例，可在方法 100 之前、期間及之後提供額外步驟，且可替換或消除下文所描述的一些步驟。應進一步理解，對於半導體裝置 200 之額外實施例，可在半導體裝置 200 中添加額外特徵，且可替換或消除下面所描述的一些特徵。

【0036】 半導體裝置 200 可為 IC 製造期間的中間結構或其一部分。IC 可能包括邏輯電路、記憶體結構、被動元件

(諸如電阻器、電容器及電感器)及主動元件，諸如二極體、場效電晶體(field-effect transistor, FET)、金屬氧化物半導體場效電晶體(metal-oxide semiconductor field effect transistor, MOSFET)、互補性金屬氧化物半導體(complementary metal-oxide semiconductor, CMOS)電晶體、雙極電晶體、高壓電晶體、高頻電晶體、鰭狀FET(FinFET)、其他三維(3D)FET及其組合。半導體裝置200可包括複數個半導體裝置(例如電晶體)，該等半導體裝置可以相互連接。

【0037】 參考第1圖及第2A圖，根據一些實施例，方法100包括操作102，在操作102中在基板202上方形成塗覆層210。第2A圖係根據一些實施例的在基板202上方形成塗覆層210之後的半導體裝置200的橫截面圖。

【0038】 在一些實施例中，基板202可為包括一或多種半導體材料的主體半導體基板。在一些實施例中，基板202可包括矽、矽鍺、碳摻雜矽(Si:C)、碳化矽鍺或其他合適的半導體材料。在一些實施例中，基板202完全由矽構成。

【0039】 在一些實施例中，基板202可包括在主體半導體基板之頂表面上形成的一或多個外延層。在一些實施例中，一或多個外延層在基板202中引入應變以用於性能增強。舉例而言，外延層包括不同於主體半導體基板之半導體材料的半導體材料，諸如矽鍺層覆蓋主體矽或矽層覆蓋主體矽鍺。在一些實施例中，併入基板202中之一或多個外延

層係由選擇性外延生長(諸如金屬有機氣相外延(MOVPE)、分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)、氫化物氣相外延(hydride vapor phase epitaxy, HVPE)、液相外延(liquid phase epitaxy, LPE)、金屬有機分子束外延(metal-organic molecular beam epitaxy, MOMBEE)或其組合)形成。

【0040】 在一些實施例中，基板 202 可為絕緣層上半導體(semiconductor-on-insulator, SOI)基板。在一些實施例中，SOI 基板包括半導體層，諸如在絕緣體層上形成之矽層。在一些實施例中，絕緣體層為包括氧化矽或氧化矽鍺之埋入式氧化物(BOX)層。絕緣體層設置於諸如矽基板之處理基板上。在一些實施例中，SOI 基板係使用分離植入氧氣(SIMOX)或其他合適的技術(例如晶圓接合及研磨)形成。

【0041】 在一些實施例中，基板 202 亦可包括介質基板，諸如氧化矽、氮化矽、氮氧化矽、低 k 介電質、碳化矽及/或其他合適的層。

【0042】 在一些實施例中，基板 202 亦可包括各種 p 型摻雜區及/或 n 型摻雜區，藉由諸如離子植入及/或擴散之製程實現。那些摻雜區域包括 n 型井、p 型井、輕摻雜區(lightly doped region, LDD)及各種通道摻雜分佈，這些分佈用以形成各種 IC 裝置，諸如 CMOS 電晶體、成像感測器及/或發光二極體(light emitting diode, LED)。

LED)。基板 202 亦可包括其他功能特徵，諸如在基板 202 中及/或基板 202 上形成的電阻器及/或電容器。

【0043】 在一些實施例中，基板 202 亦可包括各種隔離特徵。隔離特徵將基板 202 中之各個裝置區域分隔開。隔離特徵包括藉由使用不同的處理技術形成的不同結構。舉例而言，隔離特徵可包括淺溝槽隔離 (shallow trench isolation, STI) 特徵。STI 之形成可包括在基板 202 中蝕刻溝槽且用諸如氧化矽、氮化矽及/或氮氧化矽之絕緣體材料填充溝槽。填充的溝槽可具有多層結構，諸如具有填充溝槽的氮化矽之熱氧化物襯層。可執行化學機械拋光 (chemical mechanical polishing, CMP) 以拋光掉過量的絕緣體材料且使隔離特徵之頂表面平坦化。

【0044】 在一些實施例中，基板 202 亦可包括由介電層及電極層形成的閘極堆疊。介電層可包括藉由合適的技術沉積的介面層及高 k 介電層，該等合適的技術諸如化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD)、原子層沉積 (atomic layer deposition, ALD)、物理氣相沉積 (physical vapor deposition, PVD)、熱氧化、其組合，及/或其他合適的技術。介面層可包括二氧化矽且高 k 介質層可包括 LaO 、 AlO 、 ZrO 、 TiO 、 Ta_2O_5 、 Y_2O_3 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 BaZrO 、 HfZrO 、 HfLaO 、 HfSiO 、 LaSiO 、 AlSiO 、 HfTaO 、 HfTiO 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST)、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 SiON 及/或其他合適的材料。電極層可

包括單層或者多層結構，諸如具有用以增強裝置性能之功函數的金屬層(功函數金屬層)、襯層、潤濕層、黏附層及金屬、金屬合金或金屬矽化物之導電層的各種組合。電極層可包括 Ti、Ag、Al、TiAlN、TaC、TaCN、TaSiN、Mn、Zr、TiN、TaN、Ru、Mo、Al、WN、Cu、W、任何合適的材料及/或其組合。

【0045】 在一些實施例中，基板 202 亦可包括整合的複數個層間介質(inter-level dielectric, ILD)層及導電特徵以形成互連結構，該互連結構用以耦合各種 p 型及 n 型摻雜區域及其他功能特徵(諸如閘電極)，從而形成功能性積體電路。在一個實例中，基板 202 可包括互連結構之一部分，且互連結構可包括多層互連(multi-layer interconnect, MLI)結構及與 MLI 結構整合之 ILD 層，提供電氣佈線以將基板 202 中之各種裝置耦合至輸入/輸出功率及信號。互連結構包括各種金屬線、觸點及通孔特徵(或塞孔)。金屬線提供水平電氣佈線。觸點提供矽基板與金屬線之間的垂直連接，而通孔特徵提供不同金屬層中之金屬線之間的垂直連接。

【0046】 在一些實施例中，基板 202 包括介電層。在一些實施例中，介電層包括氧化矽、氮化矽或氮氧化矽。在一些其他實施例中，介電材料包括諸如氧化鈦之金屬氧化物或諸如氮化鈦之金屬氮化物。

【0047】 塗覆層 210 佈置於基板 202 上。在一些實施例中，

塗覆層 210 提高了光阻劑層對基板 202 之黏附性。在一些實施例中，塗覆層 210 充當底部抗反射塗層 (bottom anti-reflective coating, BARC)。BARC 吸收穿過光阻劑層之輻射，從而防止輻射自基板 202 反射且使光阻劑層之非預期部分曝光。因此，BARC 改進了光阻劑圖案之線寬粗糙度及線邊緣粗糙度。

【0048】 在一些實施例中且如第 3 圖中所示，塗覆層 210 可包括可切換聚合物 302、酸產生劑 320 及淬滅劑 330。

【0049】 可切換聚合物 302 具有聚合物主鏈 310 及連接至該聚合物主鏈 310 之多個側基 (例如，基團 312、314 及 316)。在一些實施例中，聚合物主鏈 310 為有機聚合物或無機聚合物。在一些實施例中，聚合物主鏈 310 (亦即，聚合物主鏈 (polymer main chain)) 由一或多種選自由以下組成之群的單體形成：丙烯酸酯、丙烯酸、矽氧烷、經基苯乙烯、甲基丙烯酸酯、乙烯基酯、馬來酸酯、甲基丙烯腈及甲基丙烯醯胺。

【0050】 在一些實施例中，連接至聚合物主鏈 310 之官能基可包括酸不穩定基團 312、交聯基團 314 及漂浮基團 316。漂浮基團 316 係可選的且在一些實施例中可省略。在一些實施例中，額外官能基可鍵結至聚合物主鏈 310 及/或聚合物主鏈 310 與官能基 312、314 及 316 之間。

【0051】 酸不穩定基團 (acid labile group, ALG) 312

經由連接子 L^1 連接至聚合物主鏈 310。酸不穩定基團 312 在曝光於輻射及/或熱處理時經歷酸促進的脫保護反應，從而在聚合物側鏈上產生反應性基團。在一些實施例中，將分解的酸不穩定基團 312 衍生自羧酸基團、氟化醇基團、酚醇基團、磺酸基團、磺醯胺基團、磺醯亞胺基基團、(烷基磺醯基)(烷基羰基)亞甲基基團、(烷基磺醯基)(烷基羰基)亞胺基基團、雙(烷基羰基)亞甲基基團、雙(烷基羰基)亞胺基基團、雙(烷基磺醯基)亞甲基基團、雙(烷基磺醯基)亞胺基基團、參(烷基羰基)亞甲基基團、參(烷基磺醯基)亞甲基基團、這些基團之組合或類似基團。用於氟化醇基團之具體基團包括氟化羥烷基，在一些實施例中，諸如六氟異丙醇基團。用於羧酸基團之具體基團包括丙烯酸基團、甲基丙烯酸基團或類似基團。

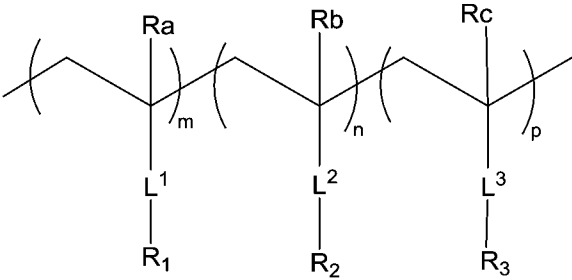
【0052】 選擇酸不穩定基團 312 以在交聯基團 314 之交聯溫度及光阻劑曝光前烘烤溫度下穩定，使得酸不穩定基團 312 在曝光於輻射之前不切換或分解。舉例而言，在交聯溫度為 215°C 且光阻劑曝光前烘烤溫度為 180°C 之情況下，酸不穩定基團 312 至少需要在 215°C 下穩定。在一些實施例中，酸不穩定基團 312 佔可切換聚合物 302 之約 10 wt.% 至約 70 wt.%。當酸不穩定基團 312 的量在所揭露之範圍之外時，線寬粗糙度及浮渣減少可能不會改進。

【0053】 交聯基團 314 經由連接子 L^2 連接至聚合物主鏈

310。兩條聚合物鏈上之交聯基團 314 可發生反應以將兩條聚合物鏈鍵結在一起，從而提高塗覆層 210 之抗溶劑性，使得塗覆層 210 不會被用於形成光阻劑層之溶劑溶解。選擇交聯基團 314 使得交聯基團 314 之活化能低於酸不穩定基團 312 之活化能，使得可切換聚合物 302 之交聯不會引起酸不穩定基團 312 之反應或分解。在一些實施例中，交聯基團 314 佔可切換聚合物 302 之約 30 wt.% 至約 70 wt.%。當交聯基團 314 的量在所揭露之範圍之外時，線寬粗糙度及浮渣減少可能不會改進。

【0054】 漂浮基團 316 經由連接子 L^3 連接至聚合物主鏈 310。在一些實施例中， L^3 不存在且漂浮基團 316 直接連接至聚合物主鏈 310。漂浮基團 316 有助於可切換聚合物 302 在塗覆及烘烤製程期間漂浮至塗覆層 210 之上部。在一些實施例中，漂浮基團 316 包括含氟官能基。在一些實施例中，漂浮基團 316 係氟烷基，諸如 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 或 $-C_4F_9$ 。在一些實施例中，在酸不穩定基團 312 包括可使可切換聚合物 302 漂浮的氟烷基之情況下，自聚合物結構中省略漂浮基團 316。若存在，漂浮基團 316 佔可切換聚合物 302 之約 5 wt.% 至約 40 wt.%。當漂浮基團 316 的量在所揭露之範圍之外時，線寬粗糙度及浮渣減少可能不會改進。

【0055】 在一些實例中，可切換聚合物 302 具有以下結構 (I)：



(I)

其中：

L^1 、 L^2 及 L^3 在每次出現時獨立地為直接鍵或 C_{1-10} 伸烷基、 C_{1-10} 雜伸烷基、伸芳基、雜伸芳基或雜原子連接子。
 Ra 、 Rb 及 Rc 在每次出現時獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基或鹵素；

R^1 在每次出現時為酸不穩定基團；

R^2 在每次出現時為交聯基團；

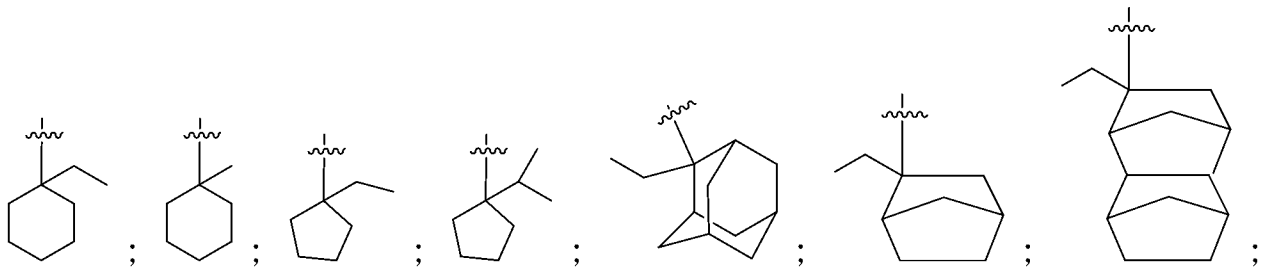
R^3 在每次出現時為漂浮基團；

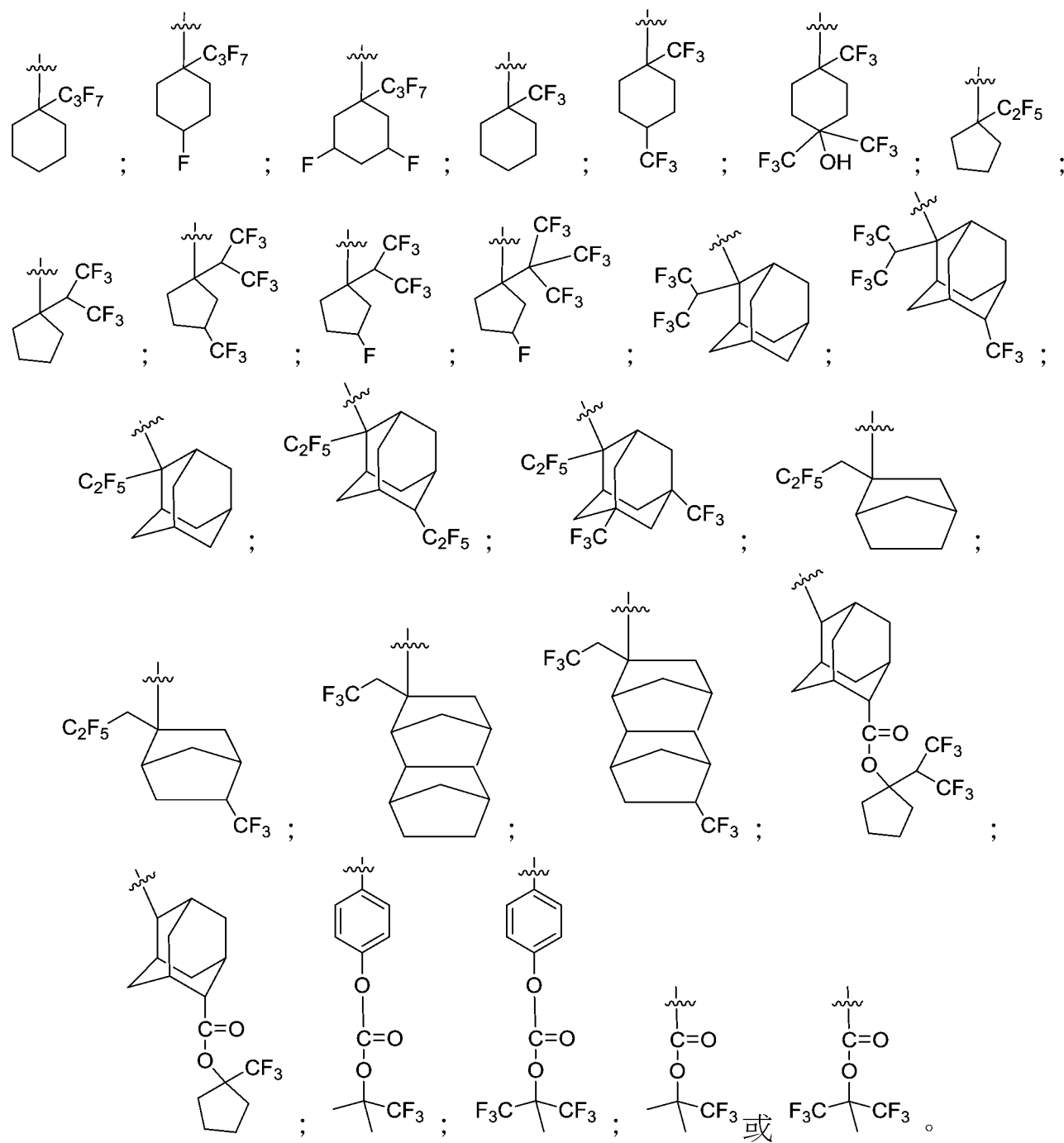
m 及 n 獨立地為 1 或更大之整數；並且

p 為 0 或更大之整數。

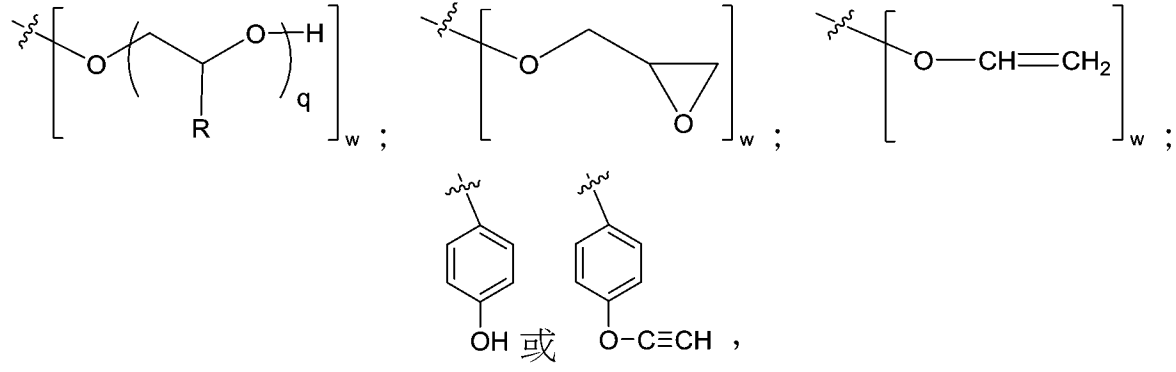
【0056】 在一些實施例中， Ra 、 Rb 及 Rc 各自獨立地為氫或甲基。

【0057】 在一些實施例中， R^1 具有以下結構中之一者：





【0058】 在一些實施例中， R^2 具有以下結構中之一者：



其中：

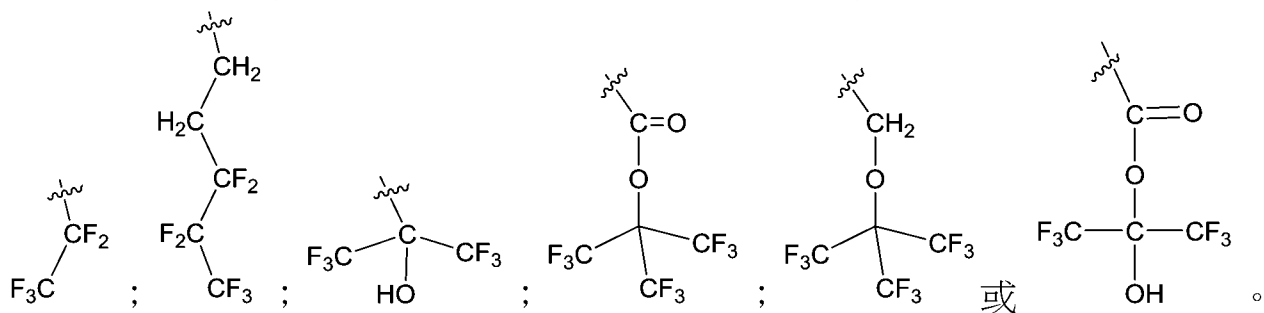
R 在每次出現時為氫或 C₁₋₁₀ 烷基；

q 為 1 至 300 之整數；並且

w 為 1 至 6 之整數。

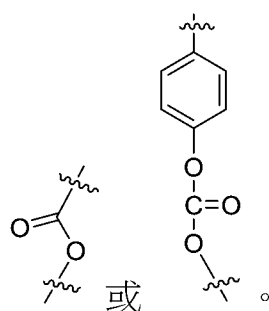
【0059】 在一些具體實施例中，R 係甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基及正戊基。

【0060】 R^3 係含 C_xF_y 基團。 C_xF_y 可含有直鏈或支鏈。碳原子數 (x) 可為一 (1) 至九 (9)。氟數 (y) 可等於 $2x + 1$ 或 $3x$ 。在一些實施例中， R^3 具有以下結構中之一者：



【0061】 在一些實施例中， L^1 、 L^2 及 L^3 獨立地為經取代或未經取代、支鏈或未支鏈、環狀或非環狀基團，且包括未經取代或經鹵素（例如烯烴）取代之飽和 1-9 個碳環或非環狀基團、-S-、-P-、-P(O₂)-、-C(=O)S-、-C(=O)O-、-O-、-N-、-C(=O)N-、-SO₂O-、-SO₂S-、-SO-、-SO₂-、-C₆H₆-O-、-C₆H₆-O-C(=O)O- 或醚基、酮基、酯基或伸苯基。

【0062】 在一些實施例中， L^1 、 L^2 或 L^3 獨立地具有以下結構中之一者：

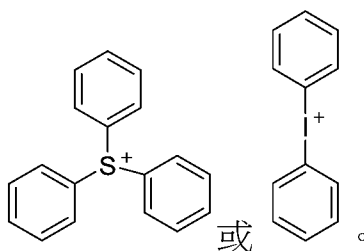


【0063】 酸產生劑 320 分散於塗覆層 210 內。選擇酸產生劑 320 以具有足夠的熱穩定性來承受塗覆層 210 在處理（例如，交聯交聯基團 314 且烘烤光阻劑）期間經受的加熱製程中所使用的高溫。

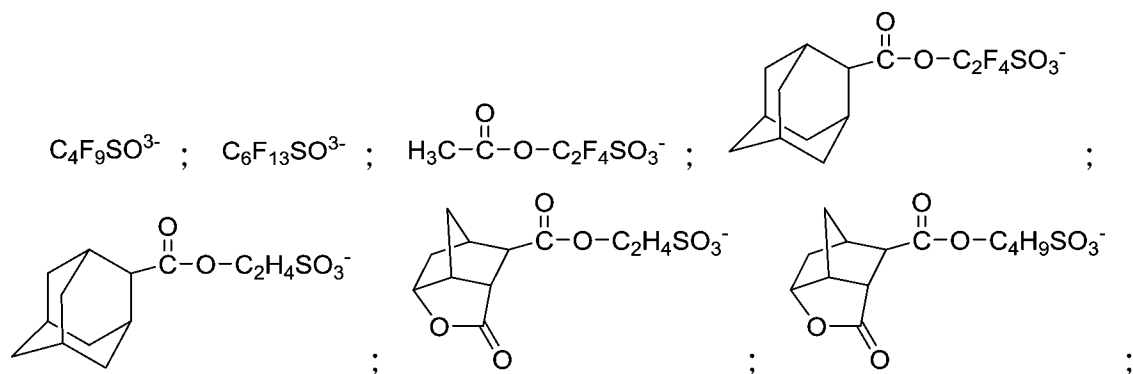
【0064】 在一些實施例中，酸產生劑 320 係光酸產生劑（PAG），該光酸產生劑在曝光於輻射，例如 EUV 輻射或電子束輻射時產生酸。在一些實施例中，光酸產生劑可包括陽離子及陰離子之組合。根據本揭示案之實施例的光酸產生劑之實例包括 α -(三氟甲基磺醯氧基)-雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲醯亞胺（MDT）、N-羥基-萘二甲醯亞胺

(DDSN)、苯偶姻甲苯磺酸酯、三級丁基苯基- α -(對甲苯磺醯氧基)乙酸酯及三級丁基- α -(對甲苯磺醯氧基)乙酸酯、三芳基鎂及二芳基碘鎂六氟銻酸鹽、六氟砷酸鹽、三氟甲磺酸鹽、碘鎂全氟辛烷磺酸鹽、N-樟腦磺醯氧基萘二甲醯亞胺、N-五氟苯基磺醯氧基萘二甲醯亞胺、離子碘鎂磺酸鹽(諸如二芳基碘鎂(烷基或芳基)磺酸鹽及雙-(二-三級丁基苯基)碘鎂苄基磺酸鹽)、全氟烷烴磺酸鹽(諸如全氟戊磺酸鹽、全氟辛磺酸鹽、全氟甲磺酸鹽)、芳基(例如苯基或苄基)三氟甲磺酸鹽(諸如三苯基鎂三氟甲磺酸鹽或雙-三級丁基苯基)碘鎂三氟甲磺酸鹽)、五倍子酚衍生物(例如五倍子酚的三甲磺酸鹽)、羥基醯亞胺的三氟甲磺酸酯、 α, α' -雙-磺醯基-重氮甲烷、硝基取代的苄醇的磺酸酯、萘醌-4-二疊氮化物、烷基二砷或類似者。

【0065】 在一些實施例中，陽離子選自由以下組成之群：



【0066】 在一些實施例中，陰離子選自由以下組成之群：





【0067】 在一些實施例中，酸產生劑 320 係在加熱時產生酸的熱酸產生劑 (TAG)。在一些實施例中，熱酸產生劑選自由以下組成之群：

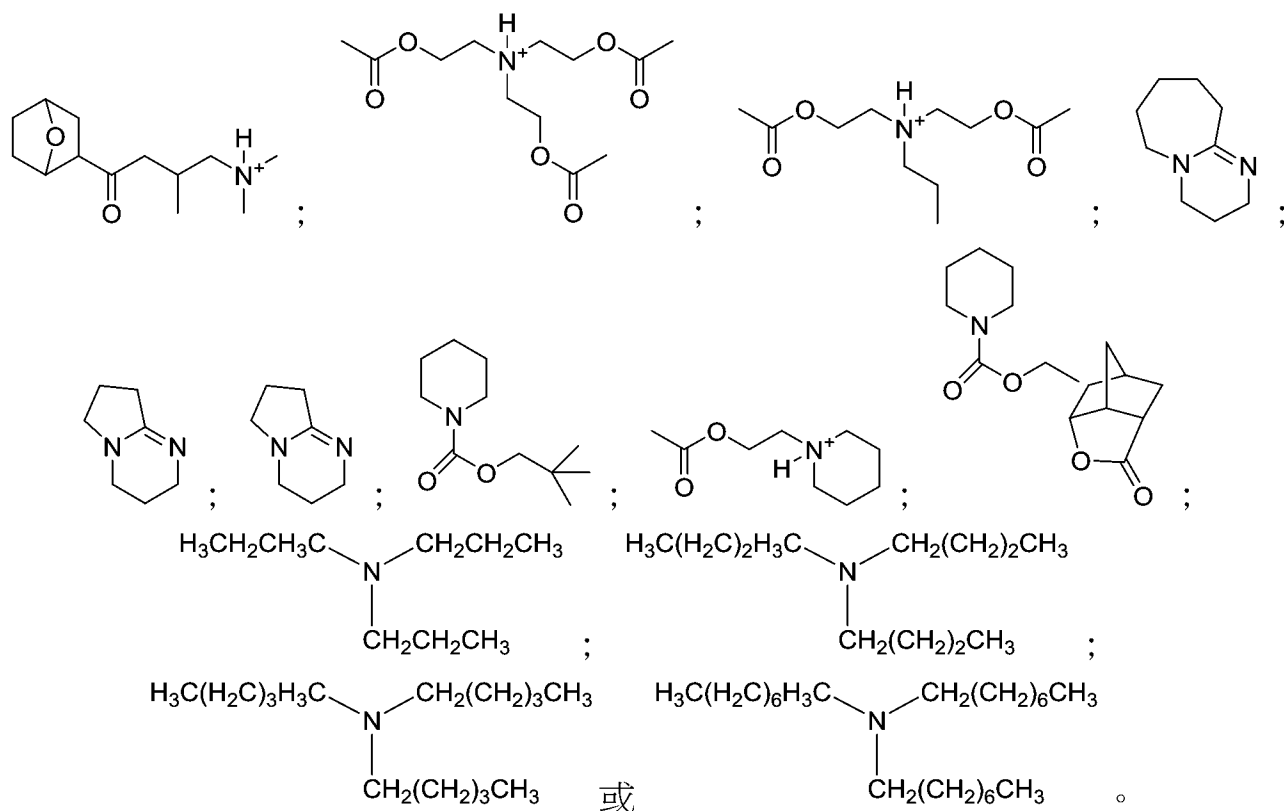


其中：
R 為 H 或烷基；且
n 為 1 至 6 之整數。

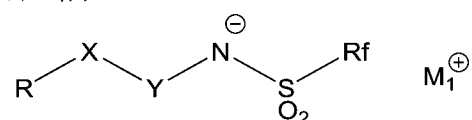
【0068】 在一些實施例中，基於塗覆組合物之總重量，酸產生劑 320 之濃度在約 1 wt. % 至約 20 wt. % 範圍內。在其他實施例中，基於塗覆組合物之總重量，酸產生劑 320 之濃度在約 10 wt. % 至約 15 wt. % 範圍內。在酸產生

劑 320 之濃度低於所揭露之範圍時，可能不會產生足夠的酸來改進線寬粗糙度及減少浮渣。在酸產生劑 320 之濃度大於所揭露之範圍時，可能不存在顯著改進或線寬粗糙度及浮渣可能會增加。

【0069】 淬滅劑 330 分散於塗覆層 210 內。淬滅劑 330 中和由輻射操作及後續曝光後烘烤操作產生的過量的酸，因此抑制產生的酸在塗覆層 210 內之擴散。淬滅劑 330 改進抗蝕劑圖案組態以及光阻劑隨時間之穩定性。在一些實施例中，淬滅劑 330 係胺，諸如二級低級脂肪胺、三級低級脂肪胺或類似胺。胺之具體實例包括三甲胺、二乙胺、三乙胺、二正丙胺、三正丙胺、三戊胺、二乙醇胺及三乙醇胺、烷醇胺、其組合或類似胺。在一些實施例中，淬滅劑 330 具有以下結構中之一者：



【0070】 在一些實施例中，淬滅劑 330 係響應於輻射產生鹼性部分之光可分解鹼 (PDB)。由光可分解鹼產生的鹼性部分與產生的酸反應，從而防止產生的酸擴散至未曝光於光化輻射的塗覆層 210 的部分中。在一些實施例中，光可分解鹼可包括陽離子及陰離子之組合。在一些實例中，光鹼產生劑具有以下結構：



其中：

R 係烷基、雜烷基、環烷基或雜環烷基；

X 係羰氧基 (- C (= O) O -) ;

Y 係直鏈、支鏈或環仲烷基或仲芳基；

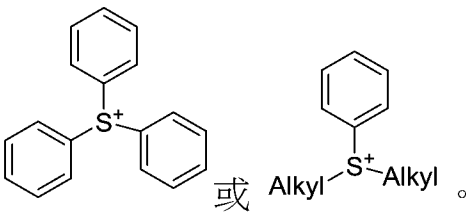
R f 係含氟原子的烴基；並且

M_1^+ 表示有機陽離子或金屬陽離子。

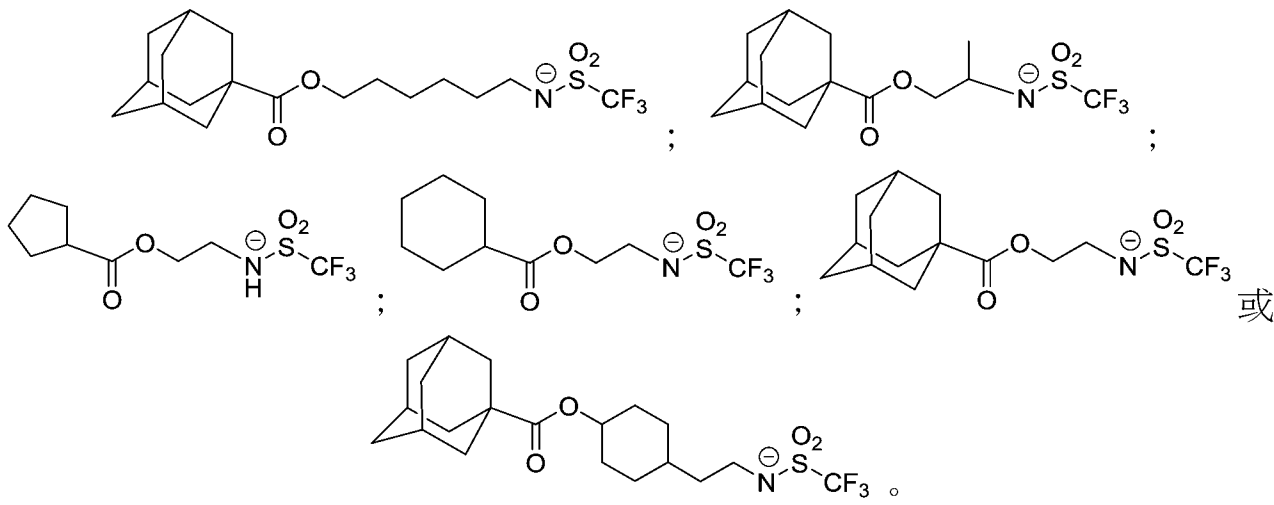
【0071】 在一些實施例中，R 選自環戊基、環己基、環庚基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基、2-側氧基環戊基、2-側氧基環己基、2-環戊基-2-側氧基乙基、2-環己基-2-側氧基乙基、2-(4-甲基環己基)-2-側氧基乙基及4-側氧基金剛烷基。

【0072】 在一些實施例中，R_f 係三氟甲基。

【0073】 在一些實施例中，陽離子選自以下結構中之一者：



【0074】 在一些實施例中，陰離子選自以下結構中之一者：



【0075】 在一些實施例中，基於塗覆組合物之總重量，淬滅劑 330 之濃度在約 1 wt. % 至約 20 wt. % 範圍內。在其他實施例中，基於塗覆組合物之總重量，淬滅劑 330 之濃度在約 10 wt. % 至約 15 wt. % 範圍內。在淬滅劑 330 之濃度低於所揭露之範圍時，可能不存在足夠的鹼來改進

線寬粗糙度及減少浮渣。在淬滅劑 330 之濃度大於所揭露之範圍時，可能不存在顯著改進或可能減少線寬粗糙度及減少浮渣。

【0076】 在一些實施例中，塗覆層 210 之厚度可在約 2 nm 至約 1 μm 範圍內。在一些實施例中，塗覆層 210 之厚度在約 5 nm 至約 500 nm 範圍內，且在其他實施例中，塗覆層 210 之厚度在約 10 nm 至約 200 nm 範圍內。小於所揭露之範圍的塗層厚度可能不足以提供足夠的光阻劑黏附及抗反射性能。大於所揭露之範圍的塗層厚度可能不必要地厚且可能不會提供抗蝕劑層黏附及浮渣減少之進一步改進。

【0077】 為了形成塗覆層 210，將包括可切換聚合物 302、酸產生劑 320 及淬滅劑 330 之塗覆層 210 的個別組分置於溶劑中，且隨後將所得塗覆組合物例如藉由旋塗或藉由 CVD、PVD 或 ALD 施加至基板 202 之頂表面上。溶劑可為用於溶解可切換聚合物 302 及所選塗覆組分，諸如酸產生劑 320 及淬滅劑 330 的任何合適的溶劑。在一些實施例中，溶劑為選自以下中之一或多者：丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA)、丙二醇單甲醚 (PGME)、1-乙氧基-2-丙醇 (PGE)、γ-丁內酯 (GBL)、環己酮 (CHN)、乳酸乙酯 (EL)、甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、丙酮、二甲基甲醯胺 (DMF)、異丙醇 (IPA)、四氫呋喃 (THF)、甲基異丁基甲醇 (MIBC)、乙酸正丁酯 (nBA) 及 2-庚酮 (MAK)。

【0078】 在一些實施例中，塗覆層 210 可包括沿著塗覆層 210 之頂表面的漂浮區域 210a。在一些實施例中，漂浮區域 210a 可包括酸不穩定基團 312 及漂浮基團 316（若存在）。漂浮區域 210a 係由於酸不穩定基團 312 及漂浮基團 316 在例如藉由旋塗施加塗覆層 210 時移動至塗覆層 210 之頂部而形成的。這種運動引發是因為氟原子的添加導致酸不穩定基團 312 及漂浮基團 316 具有高表面能。這種高表面能與塗覆層 210 內之氟原子與其他原子之間的低相互作用相結合，同時引發酸不穩定基團 312 及漂浮基團 316 向塗覆層 210 之頂表面移動。

【0079】 在形成漂浮區域 210a 之實施例中，漂浮區域 210a 將具有比塗覆層 210 之其餘部分更高濃度的酸不穩定基團 312，諸如具有介於約 0.01% 與約 10% 之間，諸如約 2% 的濃度，而塗覆層 210 之其餘部分（漂浮區域 210a 之外）將具有不大於約 5% 的酸不穩定基團 312 的濃度。在一些實施例中，漂浮區域 210a 將具有介於約 10 Å 與約 1000 Å 之間，諸如約 100 Å 的厚度 T1。然而，這些尺寸及濃度可變化且意欲僅為說明性的，並且任何益處均可自不同於本文所列那些濃度的合適濃度中獲得。

【0080】 參考第 1 圖及第 2B 圖，根據一些實施例，方法 100 進行至操作 104，在操作 104 中在塗覆層 210 發生交聯以形成交聯塗覆層 212。第 2B 圖係根據一些實施例的在形成交聯塗覆層 212 之後的半導體裝置 200 的橫截面

圖。

【0081】 在一些實施例中，進行第一烘烤製程 214 以自塗覆層 210 移除殘留溶劑且引起交聯基團 314 發生交聯，從而形成交聯塗覆層 212。在一些實施例中，交聯塗覆層 212 包括沿著交聯塗覆層 212 之頂表面的交聯漂浮區域 212a。第一烘烤製程 214 係在足以引起交聯基團 314 彼此反應且將個別聚合物 301 鍵結成聚合物網絡；但不會引起酸不穩定基團 312 分解的溫度下進行一段時間。在一些實施例中，烘烤或加熱製程 214 係在約 40°C 至約 300°C 範圍內之溫度下進行。在某些實施例中，第一烘烤製程 214 係在約 80°C 至約 200°C 之溫度下進行約 20 秒至約 3 分鐘。在其他實施例中，烘烤製程 214 係在約 100°C 至約 250°C 指溫度下進行約 10 秒至約 2 分鐘。

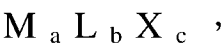
【0082】 參考第 1 圖及第 2C 圖，根據一些實施例，該方法進行至操作 106，在操作 106 中在交聯塗覆層 212 上方形成光阻劑層 220。第 2C 圖係根據一些實施例的在交聯塗覆層 212 上方形成光阻劑層 220 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。

【0083】 光阻劑層 220 係藉由曝光於輻射而圖案化的光敏層。通常，受入射輻射照射之光阻劑區域的化學性質以取決於所用光阻劑類型之方式變化。光阻劑層 220 包括正型抗蝕劑或負型抗蝕劑。正型抗蝕劑係指當曝光於輻射(諸如 UV 光)時變得可溶於顯影劑，而未曝光(或曝光較少)的光

阻劑區域不溶於顯影劑的光阻劑材料。另一方面，負型抗蝕劑係指當曝光於輻射時變得不溶於顯影劑，而未曝光(或曝光較少)的光阻劑區域可溶於顯影劑的光阻劑材料。在曝光於輻射時變得不溶的負型抗蝕劑區域可能由於曝光於輻射引起的交聯反應而變得不溶。

【0084】 在一些實施例中，光阻劑層 220 包括高靈敏度光阻劑組合物。在一些實施例中，高靈敏度光阻劑組合物包括對 EUV 輻射具有高吸收的金屬。

【0085】 在一些實施例中，光阻劑層 220 可包括有機金屬化合物，該有機金屬化合物包括與多個有機配位體配位的金屬核。在一些實施例中且如第 4A 圖中所示，有機金屬化合物具有下式：



其中：

M 係錫(Sn)、鉍(Bi)、銻(Sb)、銦(In)、碲(Te)、鈦(Ti)、鋯(Zr)、鈦(Hf)、釩(V)、鈷(Co)、鉬(Mo)、鎢(W)、鋁(Al)、砷(As)、釔(Y)、鏷(La)、鈰(Ce)或鐳(Lu)中之至少一者；

L 獨立地為經取代或未經取代的烷基、烯基、環烷基、環雜烷基、芳烷基、芳基或雜芳基；

X 獨立地為可水解的配位體；並且

$1 \leq a \leq 2$ 、 $b \geq 1$ 、 $c \geq 1$ 及 $b + c \leq 5$ 。

【0086】 在一些實施例中，M 選自由以下組成之群：Sn、

B i、**S b**、**I n**、**T e** 及其組合。在一些實施例中，**L** 係 **C 3 - C 6** 烷基、烯基。在一些實施例中，**L** 選自由以下組成之群：丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、異戊基、二級戊基、三級戊基、己基、異己基、二級己基、三級己基及其組合。在一些實施例中，**L** 經氟化，使得烷基或烯基經一或多個氟基取代。

【0087】 在一些實施例中，**X** 係容易與第二化合物反應以產生 **- O H** 之任何部分，諸如選自由胺組成之群的部分，包括二烷胺基基單烷胺基；烷氧基；羧酸酯、鹵素及磺酸酯。在一些實施例中，磺酸酯基經一或多個胺基團取代。在一些實施例中，鹵化物係選自由 **F**、**C l**、**B r** 及 **I** 組成之組中的一或多者。在一些實施例中，磺酸酯基包括經取代或未經取代的 **C 1 - C 3** 基團。

【0088】 在一些實施例中，第二化合物係胺、硼烷、磷或水中之至少一者。在一些實施例中，胺具有式 $N_p H_n X_m$ ，其中 $0 \leq n \leq 3$ ， $0 \leq m \leq 3$ ，當 **p** 為 1 時 $n + m = 3$ ，且當 **p** 為 2 時 $n + m = 4$ ，並且各 **X** 獨立地為選自由 **F**、**C l**、**B r** 及 **I** 組成之群的鹵素。在一些實施例中，硼烷具有式 $B_p H_n X_m$ ，其中 $0 \leq n \leq 3$ ， $0 \leq m \leq 3$ ，當 **p** 為 1 時 $n + m = 3$ ，且當 **p** 為 2 時 $n + m = 4$ ，並且各 **X** 獨立地為選自由 **F**、**C l**、**B r** 及 **I** 組成之群的鹵素。在一些實施例中，磷具有式 $P_p H_n X_m$ ，其中 $0 \leq n \leq 3$ ， $0 \leq m \leq 3$ ，當 **p** 為 1 時 $n + m = 3$ ，或當 **p** 為 2 時 $n + m = 4$ ，並且各 **X** 獨立地為選自由 **F**、**C l**、**B r** 及 **I** 組

成之群的鹵素。

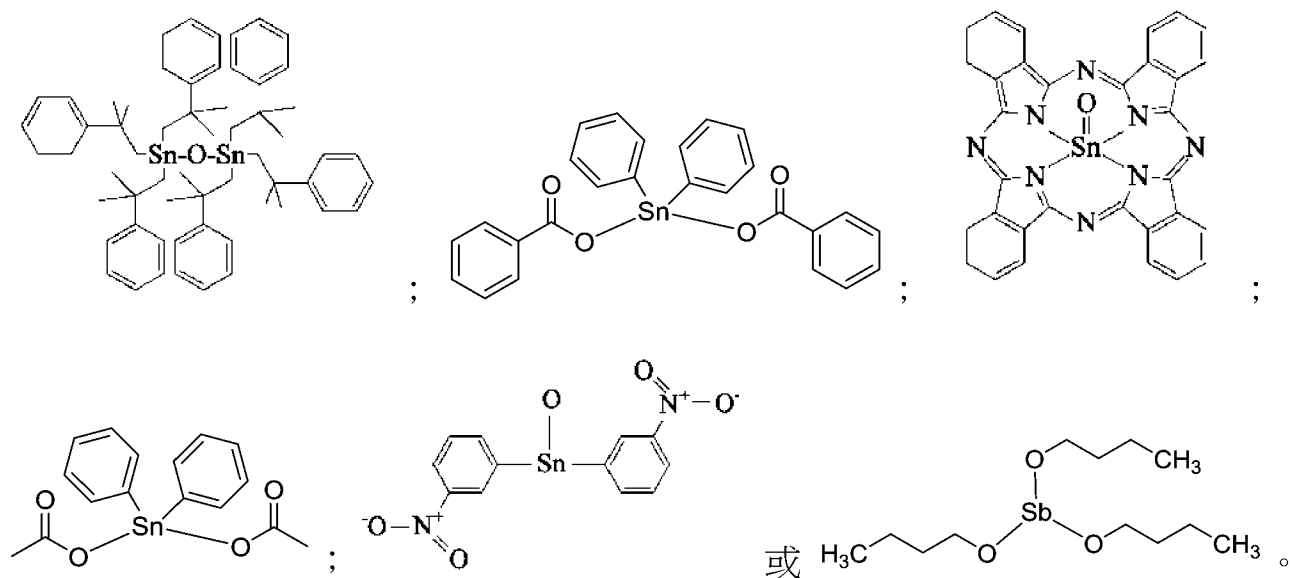
【0089】 在一些實施例中，第二化合物係水、氨或肼。水、氨或肼與有機金屬化合物之反應產物可形成氫鍵，該等氫鍵增加反應產物之沸點且防止金屬光阻劑材料的發射，從而防止金屬污染。氫鍵亦可有助於防止水分對光阻劑層質量之影響。

【0090】 第 4 B 圖示出了有機金屬化合物 402 與水之間的反應。如第 4 B 圖中所示，在水存在下，有機金屬化合物 402 被水解，即羥基置換可水解配位體且鍵結至核心 M 上，得到含羥基化合物 404。超過一種含羥基化合物 404 可進行縮合反應以形成有機金屬聚合物 406。應注意，儘管有機金屬聚合物 406 包括三種有機金屬化合物 402，但亦設想具有更少或更多有機金屬化合物 402 之有機金屬聚合物。

【0091】 在一些實施例中，有機金屬化合物包括二級己基參(二甲胺基)錫、三級己基參(二甲胺基)錫、異己基參(二甲胺基)錫、正己基參(二甲胺基)錫、二級戊基參(二甲胺基)錫、三級戊基參(二甲胺基)錫、異戊基參(二甲胺基)錫、正戊基參(二甲胺基)錫、二級丁基參(二甲胺基)錫、三級丁基參(二甲胺基)錫、異丁基參(二甲胺基)錫、正丁基參(二甲胺基)錫、二級丁基參(二甲胺基)錫、異丙基(參)二甲胺基錫、正丙基參(二乙胺基)錫，以及類似的烷基(參)(三級丁氧基)錫化合物，包括二級己基參(三級丁氧基)

錫、三級己基參(三級丁氧基)錫、異己基參(三級丁氧基)錫、正己基參(三級丁氧基)錫、二級戊基參(三級丁氧基)錫、三級戊基參(三級丁氧基)錫、異戊基參(三級丁氧基)錫、正戊基參(三級丁氧基)錫、三級丁基參(三級丁氧基)錫、異丁基參(丁氧基)錫、正丁基參(丁氧基)錫、二級丁基參(丁氧基)錫、異丙基(參)二甲胺基錫或正丙基參(丁氧基)錫。在一些實施例中，有機金屬化合物係氟化的。在一些實施例中，有機金屬化合物之沸點低於約 200°C。

【0092】 在一些實施例中，有機金屬化合物具有以下結構中之一者：



【0093】 在一些實施例中，光阻劑層 220 係藉由使用例如旋塗將光阻劑組合物施加至交聯塗覆層 212 上而形成的。在一些實施例中，光阻劑組合物包括至少一種有機金屬化合物及至少一種溶劑。光阻劑組合物中有機金屬化合物之量可為約 0.5 重量%至 10 重量%。在一些實施例中，光阻

劑組合物可包括約 1 重量 % 的有機金屬化合物。

【0094】 在一些實施例中，在交聯塗覆層 212 上設置光阻劑層 220 之後，可進行曝光前烘烤製程以自光阻劑層 220 中移除溶劑。選擇烘烤溫度使得曝光前烘烤製程不會引起交聯塗覆層 212 中之可切換聚合物 302 的酸不穩定基團 312 的裂解。在一些實施例中，曝光前烘烤製程可在約 40°C 至約 140°C 之溫度下進行 10 秒至 5 分鐘。在一些實施例中，將光阻劑層 220 及交聯塗覆層 212 在約 60°C 至約 120°C 之溫度加熱 20 秒至 3 分鐘。

【0095】 參考第 1 圖及第 2D 圖，根據一些實施例，方法 100 進行至操作 108，在操作 108 中將光阻劑層 220 及交聯塗覆層 212 曝光於輻射 230。第 2D 圖係根據一些實施例的在將光阻劑層 220 及交聯塗覆層 212 曝光於輻射 230 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。

【0096】 將光阻劑層 220 及交聯塗覆層 212 通過光罩 240 曝光於來自光源的輻射 230。基於待製造的 IC 之規格，光罩 240 具有為 IC 設計的預先界定的圖案。光罩 240 之圖案對應於構成待製造的 IC 裝置之各種元件的材料的圖案。舉例而言，IC 設計佈局之一部分包括各種 IC 特徵，諸如待形成於基板 202 中之主動區、閘電極、源極及汲極、層間互連的金屬線或通孔，以及用於焊墊之開口。

【0097】 在一些實施例中，光罩 240 包括第一區 242 及第

二區 244。在第一區 242 中，輻射 230 被光罩 240 阻擋而到達光阻劑層 220 及交聯塗覆層 212，而在第二區 244 中，輻射 230 未被光罩 240 阻擋且可穿過光罩 240 到達光阻劑層 220 及交聯塗覆層 212。因此，光罩 240 用於形成光阻層之曝光區 220e 及未曝光區 220u，以及交聯塗覆層 212 之曝光區 212e 及未曝光區 212u。在一些實施例中，曝光於輻射 230 係藉由將塗有光阻劑的基板 202 置放於光蝕刻工具中來進行。光蝕刻工具包括光罩 240、光學器件、提供用於曝光之輻射 230 的曝光輻射源，以及用於在輻射 230 下支撐及移動基板 202 的可移動平台。

【0098】 在一些實施例中，輻射 230 係 EUV 輻射(例如 13.5 nm)。替代地，在一些實施例中，輻射 230 係 DUV 輻射(例如 248 nm KrF 準分子雷射或 193 nm ArF 準分子雷射)、X 射線輻射、電子束輻射、離子束輻射或其他合適的輻射。在一些實施例中，操作 108 係在液體中(浸漬微影)或在用於 EUV 蝕刻術及電子束蝕刻術的真空中進行。

【0099】 在一些實施例中，光阻劑層 220 的被輻射 230 照射的曝光區 220e 發生進一步的縮合反應以形成金屬簇，而未被輻射 230 照射的未曝光區 220u 不發生縮合反應。光阻劑層 220 之曝光區 220e 可構成潛在圖案。由於金屬簇實質上不溶於後續顯影製程中所用的顯影劑，因此光阻劑層 220 的被輻射 230 照射的曝光區 220e 實質上不溶於

顯影劑。未被輻射 230 照射的未曝光區 220u 不發生縮合反應且可溶於顯影劑。溶解度之差異允許在顯影製程中顯影潛在圖案。

【0100】 第 5 圖示出了在一些實施例中有機金屬化合物由於曝光於輻射 230 而發生的反應。由於曝光於輻射 230，配位體 L 自有機金屬化合物之金屬核 M^+ 裂解，且兩個或更多個有機金屬化合物核彼此鍵結以形成金屬氧化物簇。

【0101】 在輻射時，交聯塗覆層 212 之曝光區 212e 中的酸產生劑 320，諸如 PAG 或 TAG 吸收能量以產生酸。在曝光於輻射 230 期間產生的酸自交聯塗覆層 212 中之交聯可切換聚合物裂解酸不穩定基團 (acid labile group, ALG)，從而在曝光區 212e 中形成反應性官能基，諸如 $-COOH$ 或 $-OH$ 。交聯塗覆層 212 中之反應性官能基隨後與水解的有機金屬化合物 ($M-OH$) 中之羥基 (OH) 反應。在光阻劑層 220 與交聯塗覆層 212 之間形成的所得共價鍵有助於增強崩潰窗口、LWR 且微調抗蝕劑輪廓形狀。

【0102】 第 6A 圖示出了根據本揭示案之實施例的酸不穩定基團 (acid labile group, ALG) 312 的脫保護反應。當交聯塗覆層 212 曝光於輻射 230 時，酸產生劑 320 產生裂解酸不穩定基團 (acid labile group, ALG) 312 之酸 (H^+)，且在聚合物側鏈上產生羧基 ($-COOH$) 或羥基 ($-OH$)。

【0103】 第 6 B 圖示出了 A L G 裂解的交聯可切換聚合物與水解的有機金屬化合物 (M - O H) 之間的縮合反應。

【0104】 接著，對光阻劑層 220 進行曝光後烘烤 (post-exposure baking, PEB)。在一些實施例中，將光阻劑層 220 在約 50°C 至約 250°C 之溫度下加熱約 20 秒至約 300 秒。在一些實施例中，曝光後烘烤係在約 100°C 至約 230°C 範圍內之溫度下，以及在其他實施例中在約 150°C 至約 200°C 範圍內之溫度下進行。在 PEB 操作期間，在交聯塗覆層 212 之曝光區 212e 中產生更多的酸。產生的酸促進 A L G 的脫保護反應及交聯塗覆層 212 與光阻劑層 220 之間的縮合反應。

【0105】 參考第 1 圖及第 2 E 圖，根據一些實施例，方法 100 進行至操作 110，在操作 110 中顯影光阻劑層 220 及交聯塗覆層 212 以形成圖案化的光阻劑層 220p 及圖案化的交聯塗覆層 212p。第 2 E 圖係根據一些實施例的在顯影光阻劑層 220 及交聯塗覆層 212 以形成圖案化的光阻劑層 220p 及圖案化的交聯塗覆層 212p 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。

【0106】 在一些實施例中，藉由將基於溶劑的顯影劑施加至光阻劑層 220 來顯影光阻劑層 220。在一些實施例中，光阻劑層 220 之曝光區 220e 由於曝光於輻射而經歷金屬簇形成反應，且光阻劑層 220 之未曝光區 220u 被在光阻劑層 220 中形成開口 250 之圖案的顯影劑移除以暴露基板

202。在一些實施例中，在顯影操作期間移除位於光阻劑層 220 之未曝光區 220u 下方的交聯塗覆層 212。

【0107】 在一些實施例中，抗蝕劑顯影劑包括溶劑及酸或鹼。在一些實施例中，基於抗蝕劑顯影劑之總重量，溶劑之濃度為約 60 wt. % 至約 99 wt. %。基於抗蝕劑顯影劑之總重量，酸或鹼之濃度為約 0.001 wt. % 至約 20 wt. %。在某些實施例中，基於顯影劑之總重量，顯影劑中之酸或鹼之濃度為約 0.01 wt. % 至約 15 wt. %。

【0108】 在一些實施例中，使用旋塗製程將顯影劑施加至光阻劑層 220。在旋塗製程中，顯影劑自光阻劑層 220 上方施加至光阻劑層 220，同時旋轉塗有光阻劑的基板 202。在一些實施例中，顯影劑以介於約 5 ml/min 與約 800 ml/min 之間的速率供應，而塗有光阻劑的基板 202 以介於約 100 rpm 與約 2000 rpm 之間的速度旋轉。在一些實施例中，顯影劑處於約 10°C 與約 80°C 之間的溫度下。在一些實施例中，顯影操作持續約 30 秒至約 10 分鐘。

【0109】 在一些實施例中，顯影劑包括有機溶劑。有機溶劑可為任何合適的溶劑。在一些實施例中，溶劑為選自以下中之一或多者：丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA)、丙二醇單甲醚 (PGME)、1-乙氧基-2-丙醇 (PGE)、 γ -丁內酯 (GBL)、環己酮 (CHN)、乳酸乙酯 (EL)、甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、4-甲基-2-戊醇、丙酮、甲基乙基酮、二甲基甲醯胺 (DMF)、異丙醇 (IPA)、四氫呋喃 (THF)、甲基

異丁基甲醇 (MIBC)、乙酸正丁酯 (nBA)、2-庚酮 (MAK) 及二噁烷。

【0110】 儘管旋塗操作係一種用於在曝光後顯影光阻劑層 220 的合適的方法，但其意欲為說明性的而不意欲限制實施例。相反，可替代地使用任何合適的顯影操作，包括浸漬製程、攪煉製程及噴塗方法。所有此類顯影操作均包括在實施例之範圍內。

【0111】 在一些實施例中，將乾式顯影劑施加至光阻劑層 220。在一些實施例中，乾式顯影劑係電漿或化學蒸氣，並且乾式顯影操作係電漿蝕刻或化學蝕刻操作。乾式顯影使用與組成、交聯程度及薄膜密度相關的差異來選擇性地移除抗蝕劑之所需部分。在一些實施例中，乾式顯影製程使用溫和的電漿（高壓、低功率）或加熱真空腔室中之熱製程，同時流動乾式顯影化學物質，諸如 BCl_3 、 BF_3 或呈蒸氣狀態的其他路易斯酸。在一些實施例中， BCl_3 移除未曝光的材料，留下曝光薄膜之圖案，該圖案藉由基於電漿的蝕刻製程轉移至下層中。

【0112】 在一些實施例中，乾式顯影包括電漿製程，包括變壓器耦合電漿 (transformer coupled plasma, TCP)、感應耦合電漿 (inductively coupled plasma, ICP) 或電容耦合電漿 (capacitively coupled plasma, CCP)。在一些實施例中，電漿製程係在約 5 毫托至約 20 毫托範圍內的壓力、約 250 W 至約 1000 W 之功率水準、

約 0°C 至約 300°C 範圍內之溫度下，以及約 100 sccm 至約 1000 sccm 之流動速率下進行約 1 秒至約 3000 秒。

【0113】 在一些實施例中，光阻劑係負型抗蝕劑，且藉由顯影操作移除光阻劑層 220 之未曝光區 220u。在其他實施例中，光阻劑係正型抗蝕劑，且藉由顯影操作移除光阻劑層 220 之曝光區 220e。

【0114】 參考第 1 圖及第 2F 圖，根據一些實施例，方法 100 進行至操作 112，在操作 112 中使用圖案化的光阻劑層 220p 及圖案化的交聯塗覆層 212p 作為蝕刻遮罩來蝕刻基板 202。第 2F 圖係根據一些實施例的在使用圖案化的光阻劑層 220p 及圖案化的交聯塗覆層 212p 作為蝕刻遮罩來蝕刻基板 202 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。

【0115】 如第 2F 圖中所示，使用圖案化的光阻劑層 220P 作為蝕刻遮罩來圖案化基板 202 以在基板 202 中形成凹部 260。

【0116】 可進行蝕刻製程以將圖案化光阻劑層 220p 中之圖案轉移至基板 202。在一些實施例中，儘管可採用任何合適的蝕刻製程，但所採用的蝕刻製程係諸如乾蝕刻之非等向性蝕刻。在一些實施例中，乾蝕刻係活性離子蝕刻 (reactive ion etch, RIE) 或電漿蝕刻。在一些實施例中，乾蝕刻係藉由含氟氣體 (例如 CF_4 、 SF_6 、 CH_2F_2 、 CHF_3 及 / 或 C_2F_6)、含氯氣體 (例如 Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4

及/或 BCl_3)、含溴氣體(例如 HBr 及/或 CHBr_3)、含氧氣體、含碘氣體、其他合適的氣體及/或電漿，或其組合來實現。在一些實施例中，執行氧電漿以蝕刻基板 202。在一些實施例中，非等向性蝕刻係在約 250°C 至 450°C 之溫度下進行約 20 秒至約 300 秒之持續時間。

【0117】 若在蝕刻製程中未被完全消耗，則在形成凹部 260 之後，例如藉由電漿灰化或濕剝離移除圖案化的光阻劑層 220p 及圖案化的交聯塗覆層 212p。

【0118】 第 7 圖為示出根據本揭示案之一些實施例的用於形成半導體裝置 200 之方法 700 的流程圖。第 8A 圖至第 8E 圖係根據本揭示案之一些實施例的處於各個製造階段的半導體裝置 200 的橫截面圖。參考如第 8A 圖至第 8E 圖中所示的半導體裝置 200 的橫截面圖描述方法 700 之中間步驟。與其中塗覆層 210 形成為光阻劑層下方之底層的方法 100 不同，在方法 700 中，塗覆層 210 形成為光阻劑層 220 上方的頂塗覆層。除非另有說明，否則這些實施例中之元件的材料及形成方法與其相似的元件基本相同，該等元件由在第 2A 圖至第 2F 圖中所示的實施例中的相似元件符號指示。因此，在第 2A 圖至第 2F 圖中所示的實施例的論述中發現有關第 8A 圖至第 8E 圖中所示的形成製程及元件材料的詳細信息。

【0119】 參考第 7 圖及第 8A 圖，根據一些實施例，方法 700 包括操作 702，在操作 702 中在基板 202 上方形成

光阻劑層 220。第 8A 圖係根據一些實施例的在基板 202 上方形成光阻劑層 220 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。在一些實施例中，光阻劑層 220 包括有機金屬化合物且係藉由第 2C 圖中的上述製造製程形成的。

【0120】 參考第 7 圖及第 8B 圖，根據一些實施例，方法 700 進行至操作 704，在操作 704 中在光阻劑層 220 上方形成塗覆層 210。第 8B 圖係根據一些實施例的在光阻劑層 220 上方形成塗覆層 210 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。在一些實施例中，塗覆層 210 包括可切換聚合物 302、酸產生劑 320 及淬滅劑 330，並且係藉由第 2A 圖中的上述製造製程形成的。

【0121】 參考第 7 圖及第 8C 圖，根據一些實施例，方法 700 進行至操作 706，在操作 706 中加熱塗覆層 210 以形成交聯塗覆層 212。第 8C 圖係根據一些實施例的在形成交聯塗覆層 212 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。在一些實施例中，交聯塗覆層 212 係藉由第 2B 圖中的上述製造製程形成的。

【0122】 參考第 7 圖及第 8D 圖，根據一些實施例，方法 700 進行至操作 708，在操作 708 中將交聯塗覆層 212 及光阻劑層 220 曝光於輻射 230 以在交聯塗覆層 212 中形成曝光區 212e 及未曝光區 212u，以及在光阻劑層 220 中形成曝光區 220e 及未曝光區 220u。第 8D 圖係根據一些實施例的在將交聯塗覆層 212 及光阻劑層 220 曝光於輻

射 230 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。在一些實施例中，將交聯塗覆層 212 及光阻劑層 220 曝光於輻射 230 係藉由第 2D 圖中的上述製造製程進行的。

【0123】 在輻射時，交聯塗覆層 212 之曝光區 212e 中的酸產生劑 320，諸如 PAG 或 TAG 吸收能量以產生酸。在曝光於輻射 230 期間產生的酸自交聯塗覆層 212 中之交聯可切換聚合物裂解酸不穩定基團 (acid labile group, ALG)，從而在曝光區 212e 中形成反應性官能基，諸如 -COOH 或 -OH。交聯塗覆層 212 中之反應性官能基隨後與水解的有機金屬化合物 (M-OH) 中之羥基 (OH) 反應。在光阻劑層 220 與交聯塗覆層 212 之間形成的所得共價鍵有助於增強崩潰窗口、降低 LWR 且微調抗蝕劑輪廓形狀。

【0124】 參考第 7 圖及第 8E 圖，根據一些實施例，方法 700 進行至操作 710，在操作 710 中顯影交聯塗覆層 212 及光阻劑層 220 以形成圖案化的交聯塗覆層 212p 及圖案化的光阻劑層 220p。第 8E 圖係根據一些實施例的在顯影交聯塗覆層 212 及光阻劑層 220 以形成圖案化的交聯塗覆層 212p 及圖案化的光阻劑層 220p 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。在一些實施例中，藉由第 2E 圖中的上述製造製程顯影交聯塗覆層 212 及光阻劑層 220。

【0125】 參考第 7 圖，根據一些實施例，方法 700 進行至操作 712，在操作 712 中使用圖案化的交聯塗覆層 212p 及圖案化的光阻劑層 220p 蝕刻基板 202。在一些實施例

中，藉由第 2 F 圖中的上述製造製程蝕刻基板 202 以得到如第 2 F 圖中所示的蝕刻的基板。

【0126】 本說明書之一個態樣係關於一種用於形成半導體裝置的方法。該方法包括在基板上形成塗覆層之步驟，塗覆層包括可切換聚合物及酸產生劑。可切換聚合物包括聚合物主鏈及連接至聚合物主鏈的側基。側基包括酸不穩定基團及交聯基團。該方法進一步包括進行烘烤製程，以使交聯基團發生交聯反應，從而形成交聯塗覆層之步驟。該方法進一步包括將光阻劑層沉積至交聯塗覆層上之步驟。該方法進一步包括將光阻劑層及交聯塗覆層選擇性地曝光於圖案化輻射之步驟。該方法進一步包括顯影選擇性曝光的光阻劑層及交聯塗覆層，以在光阻劑層及交聯塗覆層上形成開口的圖案之步驟。

【0127】 本說明書之另一態樣係關於一種用於形成半導體裝置的方法。該方法包括將包含有機金屬化合物之光阻劑層沉積至基板上之步驟。該方法進一步包括在光阻劑層上形成塗覆層之步驟。塗覆層包括可切換聚合物、酸產生劑及淬滅劑。可切換聚合物包括聚合物主鏈及連接至聚合物主鏈的懸垂酸不穩定基團及交聯基團。該方法進一步包括在交聯基團之交聯溫度下加熱塗覆層，以形成交聯塗覆層之步驟。該方法進一步包括將光阻劑層及交聯塗覆層選擇性地曝光於圖案化輻射之步驟。該方法進一步包括顯影選擇性曝光的光阻劑層及交聯塗覆層，以形成圖案化的交聯

塗覆層及圖案化的光阻劑層之步驟。

【0128】 本說明書之又另一態樣係關於一種用於形成半導體裝置的方法。該方法包括將塗覆組合物施加至基板上以形成塗覆層之步驟。塗覆組合物包括可切換聚合物、酸產生劑及溶劑，該可切換聚合物具有聚合物主鏈及包括連接至聚合物主鏈之一或多個酸不穩定基團、一或多個交聯基團及一或多個任選的漂浮基團的側基。該方法進一步包括將基板及塗覆層加熱至一或多個交聯基團反應以交聯可切換聚合物之溫度。該方法進一步包括在交聯塗覆層上形成光阻劑層之步驟。該方法進一步包括透過光罩將光阻劑層及交聯塗覆層曝光於輻射之步驟。該方法進一步包括藉由顯影劑移除光阻劑層及交聯塗覆層之未曝光區域，以形成圖案化的光阻劑層及圖案化的交聯塗覆層之步驟。

【0129】 以上概述了幾個實施例之特徵，以便熟習此項技術者可更好地理解本揭示案之態樣。熟習此項技術者應理解，他們可容易地使用本揭示案作為設計或修改其他製程及結構的基礎，以實現與本文所介紹的實施例相同的目的及/或實現相同的優點。熟習此項技術者亦應認識到，此類等同構造並不脫離本揭示案之精神及範圍，並且在本文中可在不脫離本揭示案之精神及範圍的情況下對其進行各種更改、替換及更改。

【符號說明】

【0130】

- 1 0 0 、 7 0 0 : 方 法
- 1 0 2 、 1 0 4 、 1 0 6 、 1 0 8 、 1 1 0 、 1 1 2 、 7 0 2 、 7 0 4 、 7 0 6 、
7 0 8 、 7 1 0 、 7 1 2 : 操 作
- 2 0 0 : 半 導 體 裝 置
- 2 0 2 : 基 板
- 2 1 0 : 塗 覆 層
- 2 1 0 a : 漂 浮 區 域
- 2 1 2 : 交 聯 塗 覆 層
- 2 1 2 a : 交 聯 漂 浮 區 域
- 2 1 2 e : 曝 光 區
- 2 1 2 u : 未 曝 光 區
- 2 1 2 p : 圖 案 化 的 交 聯 塗 覆 層
- 2 1 4 : 第 一 烘 烤 製 程 、 烘 烤 或 加
熱 製 程 、 烘 烤 製 程
- 2 2 0 : 光 阻 劑 層
- 2 2 0 e : 曝 光 區
- 2 2 0 u : 未 曝 光 區
- 2 2 0 p : 圖 案 化 的 光 阻 劑 層
- 2 3 0 : 輻 射
- 2 4 0 : 光 罩
- 2 4 2 : 第 一 區
- 2 4 4 : 第 二 區
- 2 5 0 : 開 口

2 6 0	:	凹 部
3 0 1	:	聚 合 物
3 0 2	:	可 切 換 聚 合 物
3 1 0	:	聚 合 物 主 鏈
3 1 2	:	酸 不 穩 定 基 團
3 1 4	:	交 聯 基 團
3 1 6	:	漂 浮 基 團
3 2 0	:	酸 產 生 劑
3 3 0	:	淬 滅 劑
4 0 2	:	有 機 金 屬 化 合 物
4 0 4	:	含 羥 基 化 合 物
4 0 6	:	有 機 金 屬 聚 合 物
M	:	核 心
M +	:	金 屬 核
L	:	配 位 體

【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

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種用於形成一半導體裝置的方法，包括：

在一基板上方形成一塗覆層，該塗覆層包含一可切換聚合物及一酸產生劑，該可切換聚合物包含一聚合物主鏈及連接至該聚合物主鏈之多個側基，其中該些側基包括多個酸不穩定基團及多個交聯基團；

進行一烘烤製程，以使該些交聯基團發生一交聯反應，從而形成一交聯塗覆層；

將一光阻劑層沉積至該交聯塗覆層上方；

將該光阻劑層及該交聯塗覆層選擇性地曝光於一圖案化輻射；以及

顯影該選擇性曝光的光阻劑層及該交聯塗覆層，以在該光阻劑層及該交聯塗覆層中形成多個開口的一圖案。

【請求項 2】如請求項 1 所述之方法，其中該酸產生劑包含一光酸產生劑或一熱酸產生劑。

【請求項 3】如請求項 1 所述之方法，其中該烘烤製程係在引起該些交聯基團交聯但不引起該些酸不穩定基團裂解之一溫度下進行。

【請求項 4】如請求項 3 所述之方法，其中該溫度在 80°C 至 200°C 範圍內。

【請求項 5】如請求項 1 所述之方法，其中該光阻劑層包含一有機金屬化合物。

【請求項 6】如請求項 1 所述之方法，其中該塗覆層進一步包含一淬滅劑。

【請求項 7】如請求項 1 所述之方法，其中該可切換聚合物包含 10 - 70 wt.% 的該些酸不穩定基團及 30 - 70 wt.% 的該些交聯基團。

【請求項 8】如請求項 1 所述之方法，其中該可切換聚合物進一步包含連接至該聚合物主鏈之多個懸垂漂浮基團。

【請求項 9】如請求項 1 所述之方法，進一步包括移除由該些開口暴露的該基板的多個部分。

【請求項 10】一種用於形成一半導體裝置的方法，包括：
將包含一有機金屬化合物之一光阻劑層沉積至一基板上
方；

在該光阻劑層上方形成一塗覆層，該塗覆層包含一可切換聚合物、一酸產生劑及一淬滅劑，該可切換聚合物包含一聚合物主鏈以及連接至該聚合物主鏈之多個懸垂酸不穩定基團及多個交聯基團；

在該些交聯基團之一交聯溫度下加熱該塗覆層，以形成

一交聯塗覆層；

將該光阻劑層及該交聯塗覆層選擇性地曝光於一圖案化輻射；以及

顯影該選擇性曝光的光阻劑層及該交聯塗覆層，以形成一圖案化的交聯塗覆層及一圖案化的光阻劑層。

【請求項 11】如請求項 10 所述之方法，其中該圖案化輻射係一極紫外或一電子束輻射，該圖案化輻射使該酸產生劑產生一酸，該酸引起該些酸不穩定基團之裂解。

【請求項 12】如請求項 11 所述之方法，進一步包括使用該圖案化的交聯塗覆層及該圖案化的光阻劑層作為一蝕刻遮罩來蝕刻該基板。

【請求項 13】一種用於形成一半導體裝置的方法，包括：
將一塗覆組合物施加至一基板上以形成一塗覆層，該塗覆組合物包含一可切換聚合物、一酸產生劑及一溶劑，該可切換聚合物具有一聚合物主鏈及包括連接至該聚合物主鏈之一或多個酸不穩定基團、一或多個交聯基團及一或多個任選的漂浮基團的多個側基；

將該基板及該塗覆層加熱至該一或多個交聯基團反應以交聯該可切換聚合物之一溫度，從而形成一交聯塗覆層；

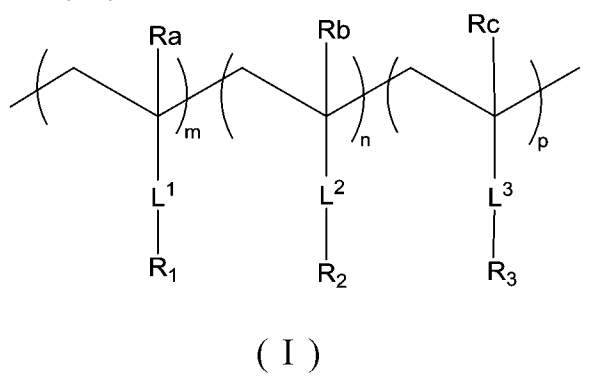
在該交聯塗覆層上方形成一光阻劑層；

透過一光罩將該光阻劑層及該交聯塗覆層曝光於輻射；

以及

藉由一顯影劑移除該光阻劑層及該交聯塗覆層之多個未曝光區域，以形成一圖案化的光阻劑層及一圖案化的交聯塗覆層。

【請求項 14】如請求項 13 所述之方法，其中該可切換聚合物具有以下結構 (I)：



其中：

L^1 、 L^2 及 L^3 在每次出現時獨立地為一直鏈或一 C_{1-10} 伸烷基、 C_{1-10} 雜伸烷基、伸芳基、雜伸芳基或雜原子連接子；

Ra 、 Rb 及 Rc 在每次出現時獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基或鹵素；

R^1 在每次出現時為一酸不穩定基團；

R^2 在每次出現時為一交聯基團；

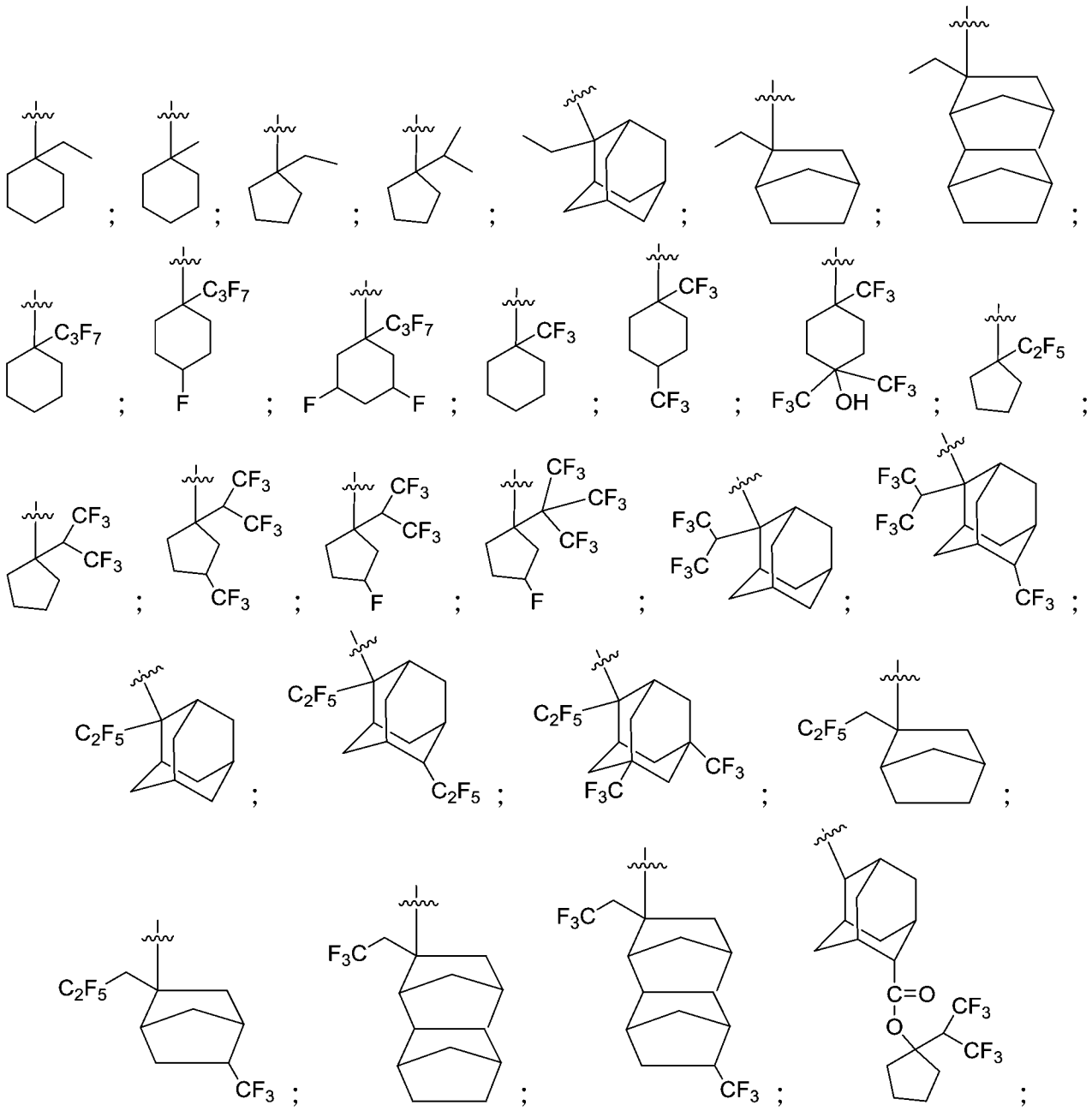
R^3 在每次出現時為一漂浮基團；

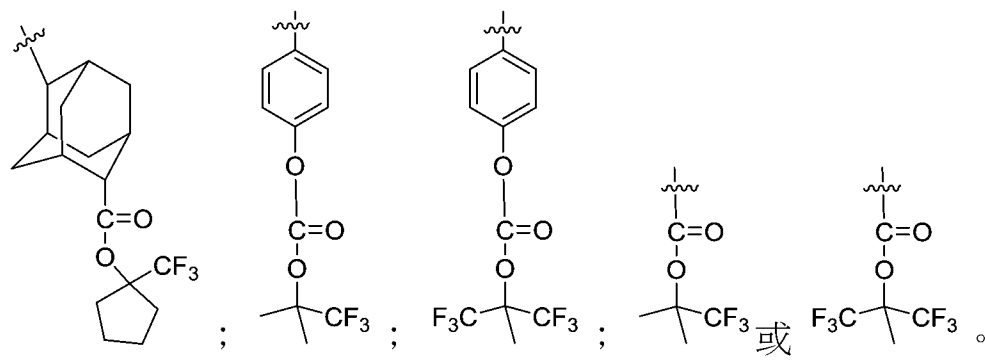
m 及 n 獨立地為 1 或更大之一整數；並且

p 為 0 或更大之一整數。

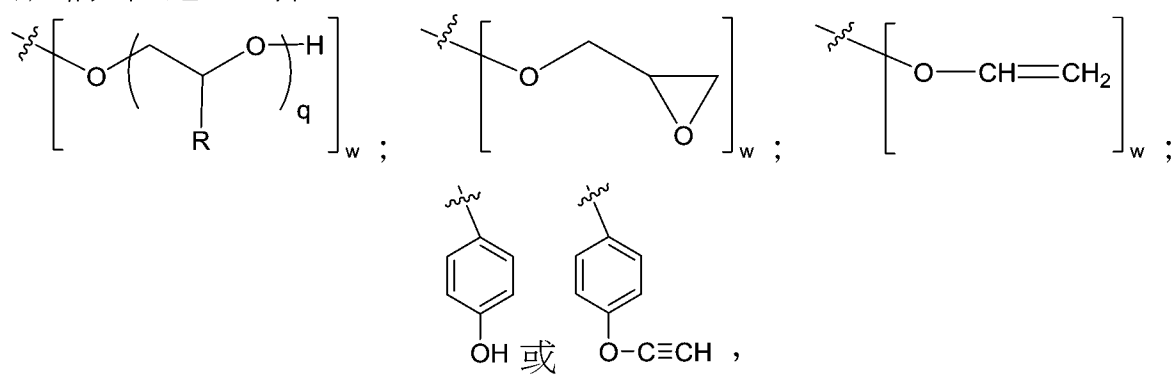
【請求項 15】如請求項 14 所述之方法，其中 R a、R b 及 R c 獨立地為氫或甲基。

【請求項 16】如請求項 14 所述之方法，其中 R¹ 具有以下結構中之一者：





【請求項 17】如請求項 14 所述之方法，其中 R^2 具有以下結構中之一者：



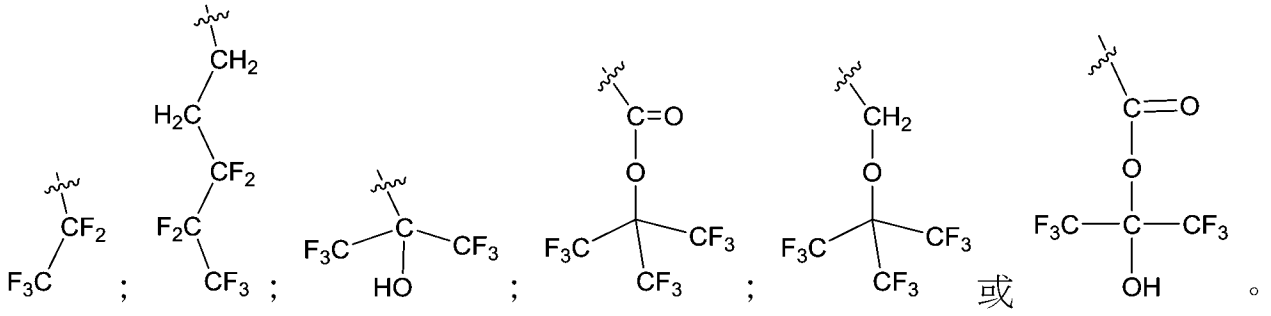
其中：

R 在每次出現時為氫或具有 1 至 10 個碳原子之一烷基；

q 為 1 至 300 之一整數；並且

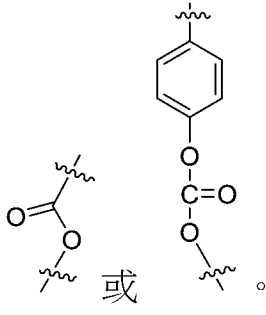
w 為 1 至 6 之一整數。

【請求項 18】如請求項 14 所述之方法，其中 R^3 具有以下結構中之一者：



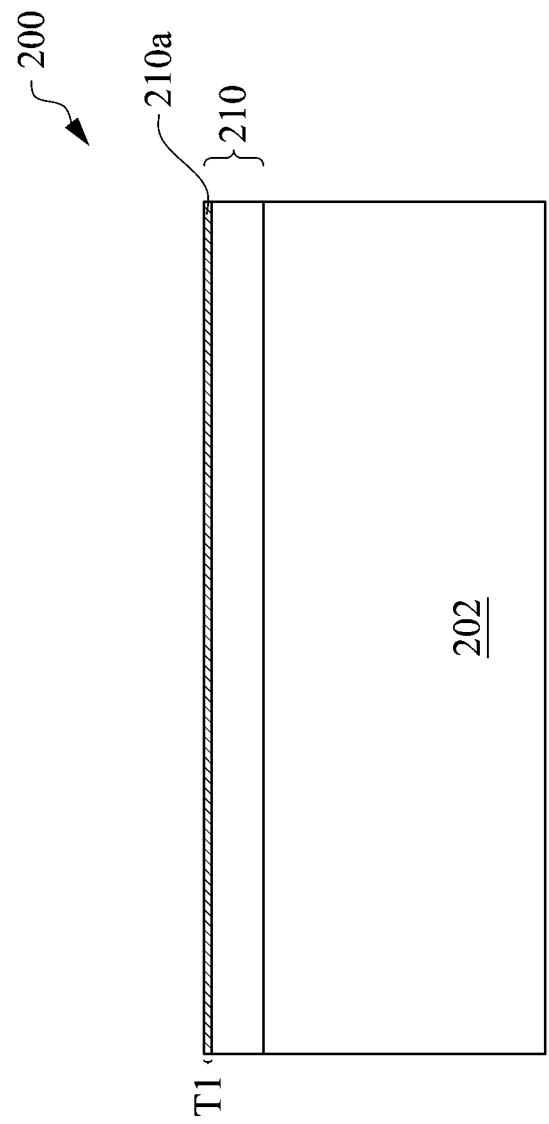
【請求項 19】如請求項 14 所述之方法，其中 L^1 、 L^2 及 L^3 獨立地為未經取代或經鹵素取代之一飽和 C1-C9 環狀或非環狀基團、 $-S-$ 、 $-P-$ 、 $-P(O_2)-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O-$ 、 $-N-$ 、 $-C(=O)N-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-SO_2S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C_6H_6-O-$ 、 $-C_6H_6-O-C(=O)O-$ 、一醚基、一酮基、一酯基或一伸苯基。

【請求項 20】如請求項 14 所述之方法，其中 L^1 、 L^2 及 L^3 獨立地具有以下結構中之一者：

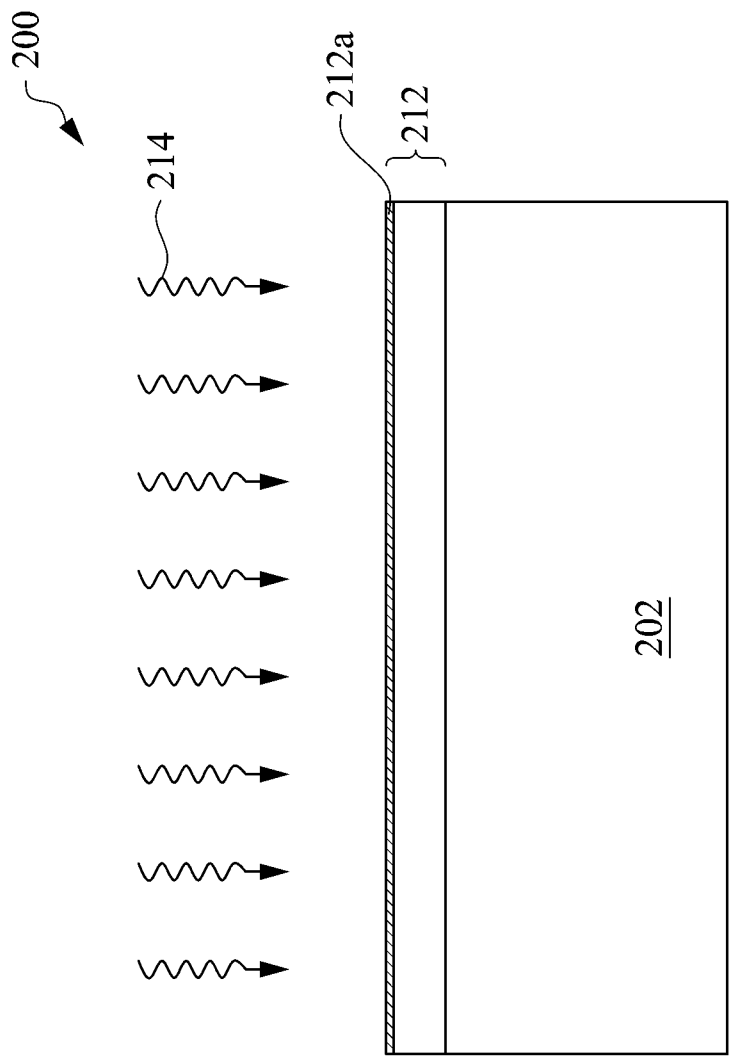


	100	▽	
將塗層沉積至基板二	102	▽	
形成交聯塗層	104	▽	
將光阻層沉積至交聯塗層上	106	▽	
將光阻層及交聯塗層曝光於圖案化膠卷	108	▽	
顯影光阻層及交聯塗層	110	▽	
去除基板	112	▽	

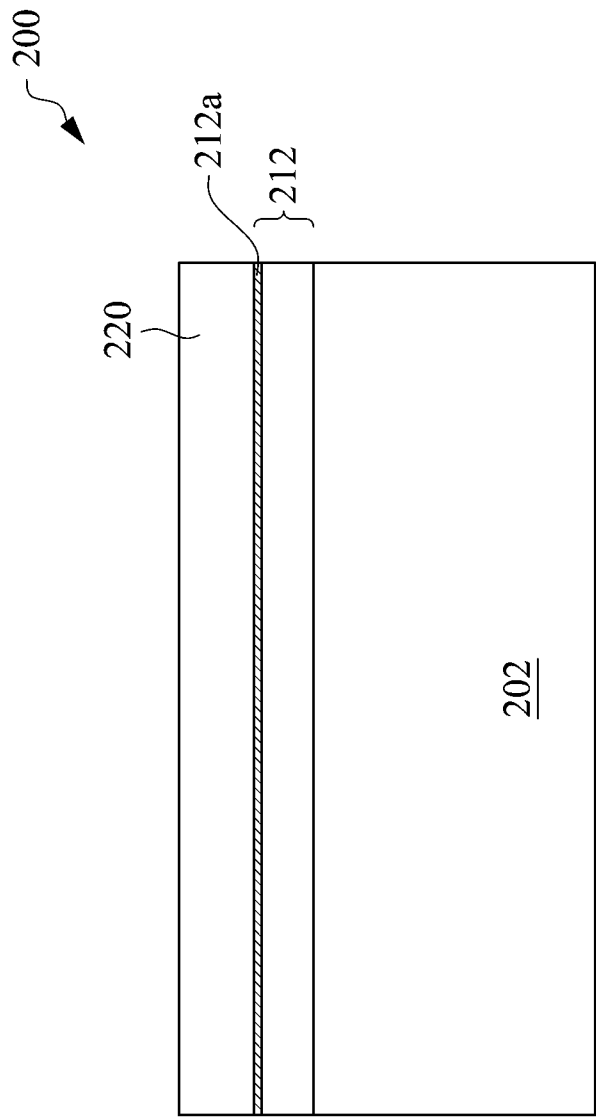
第 1 圖



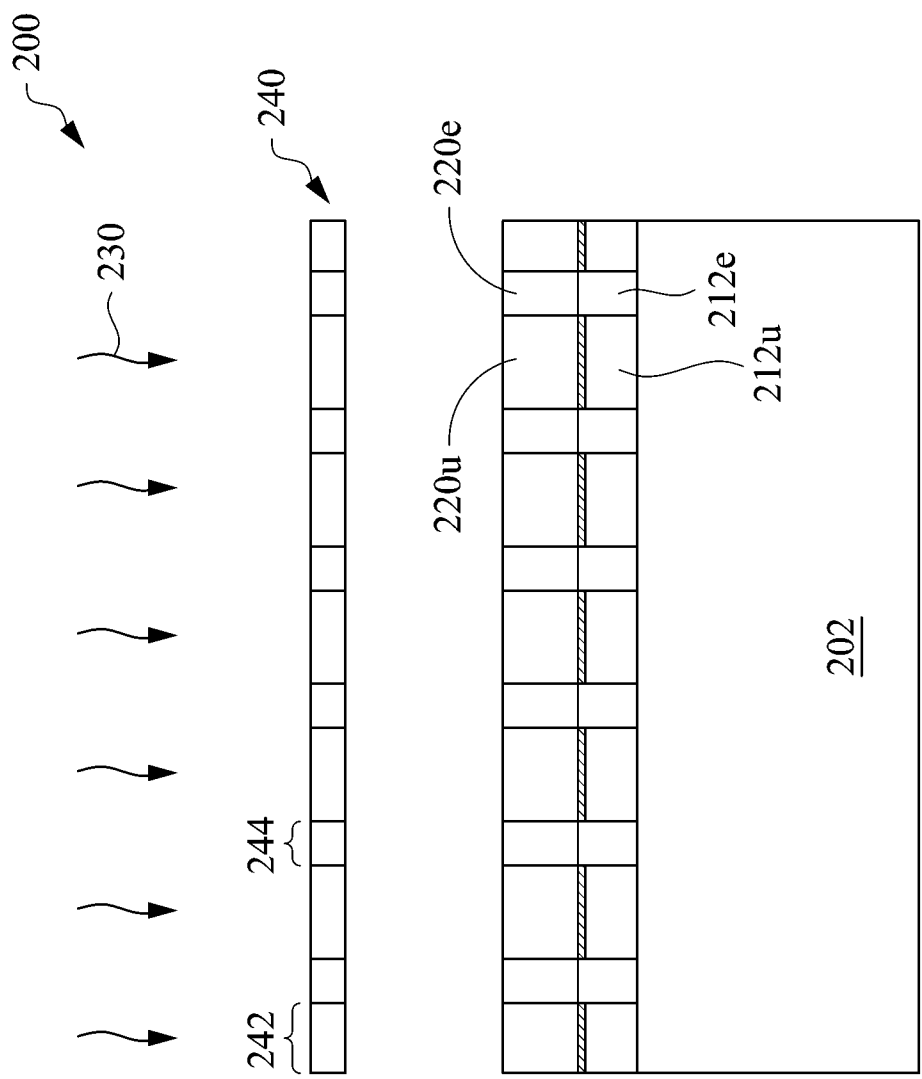
第 2A 圖



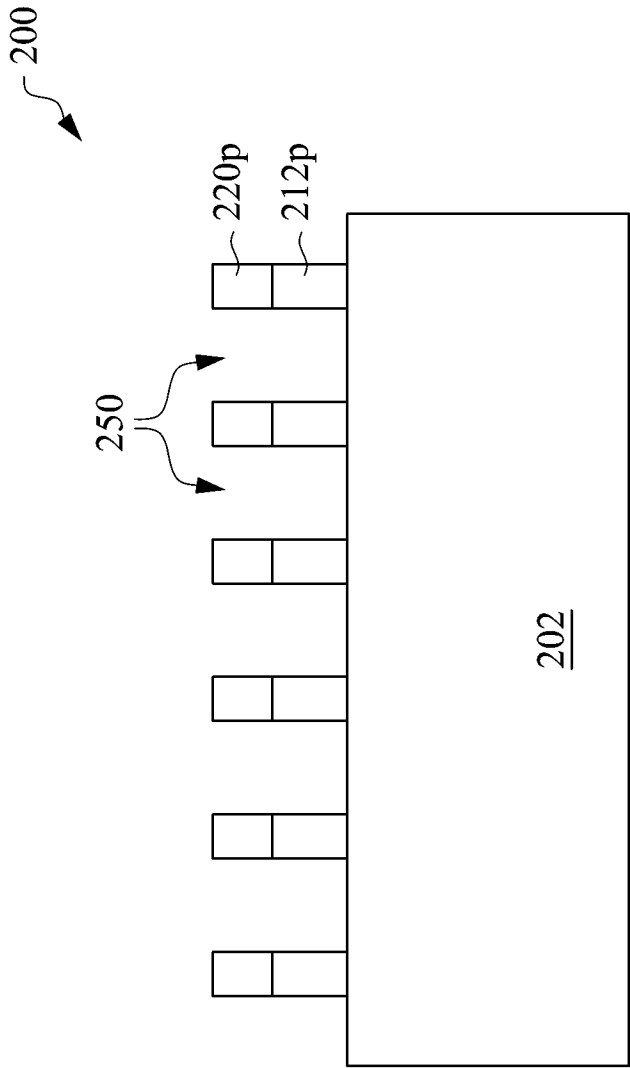
第 2B 圖



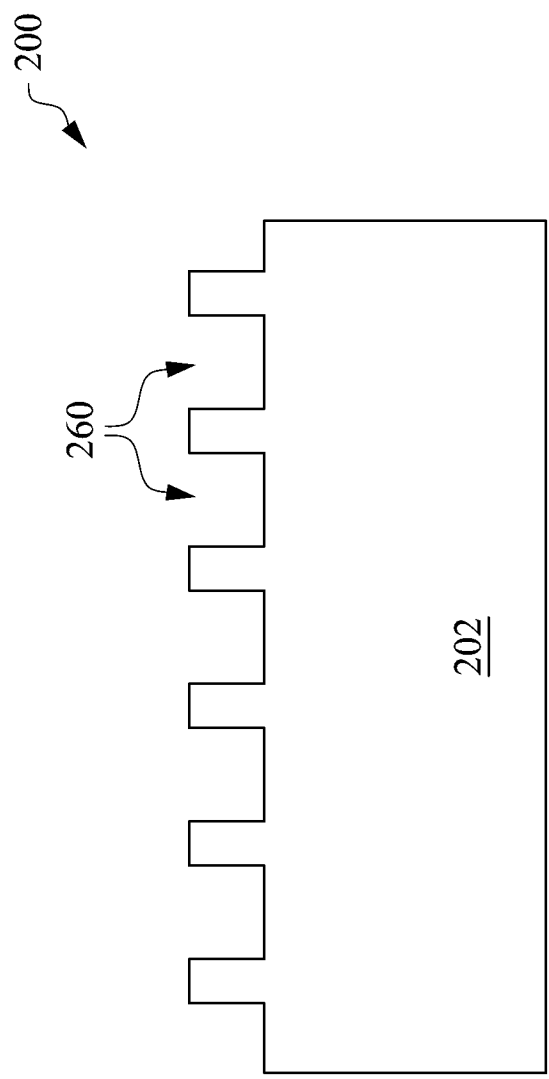
第2C圖



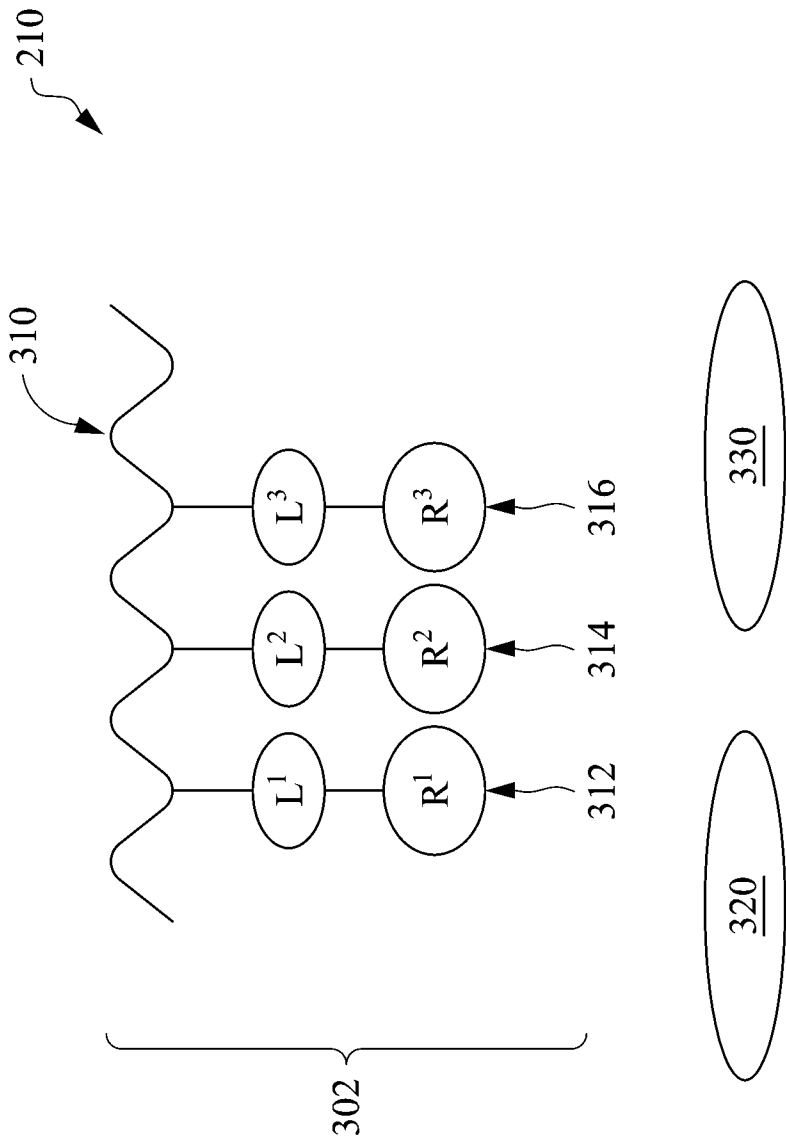
第 2D 圖



第 2E 圖

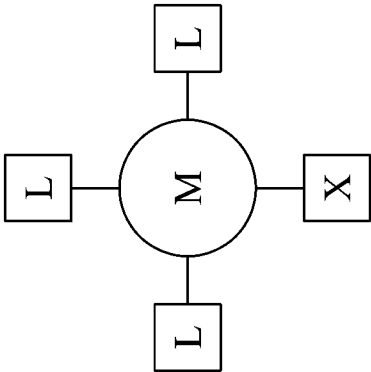


第 2F 圖



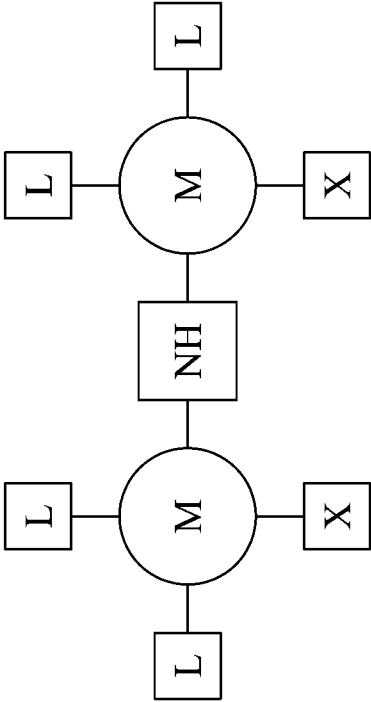
第 3 圖

I: 單體



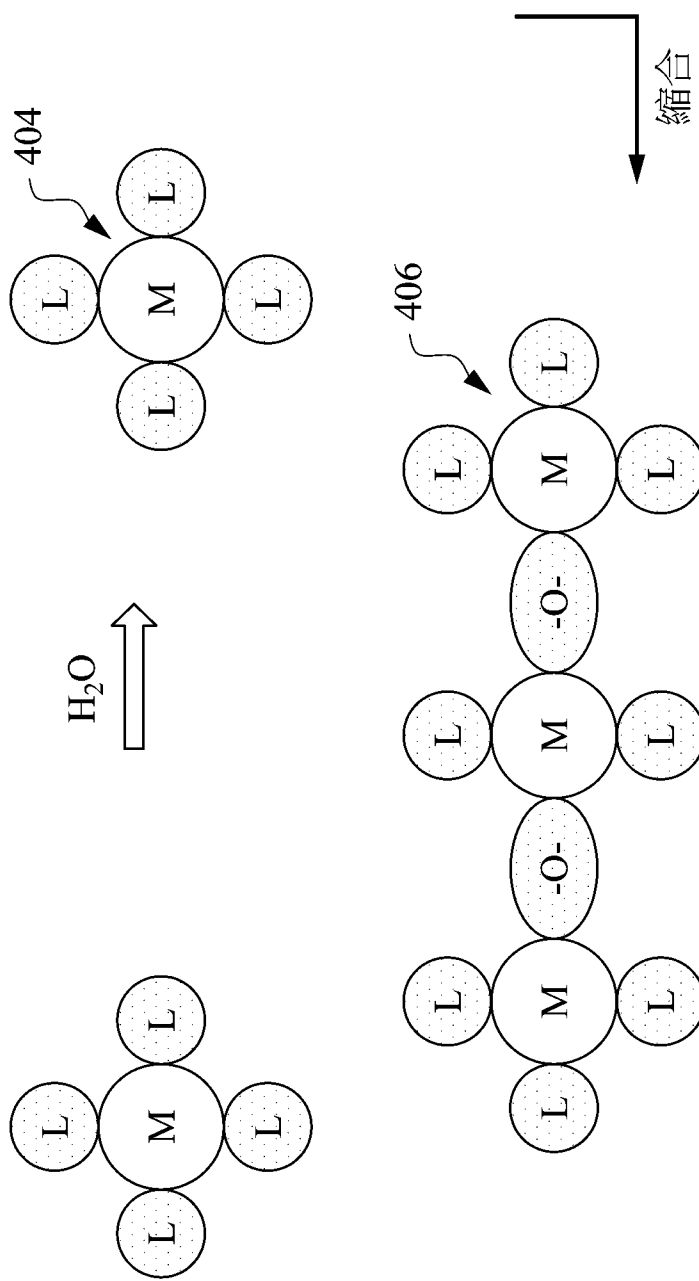
或

II: 二聚體

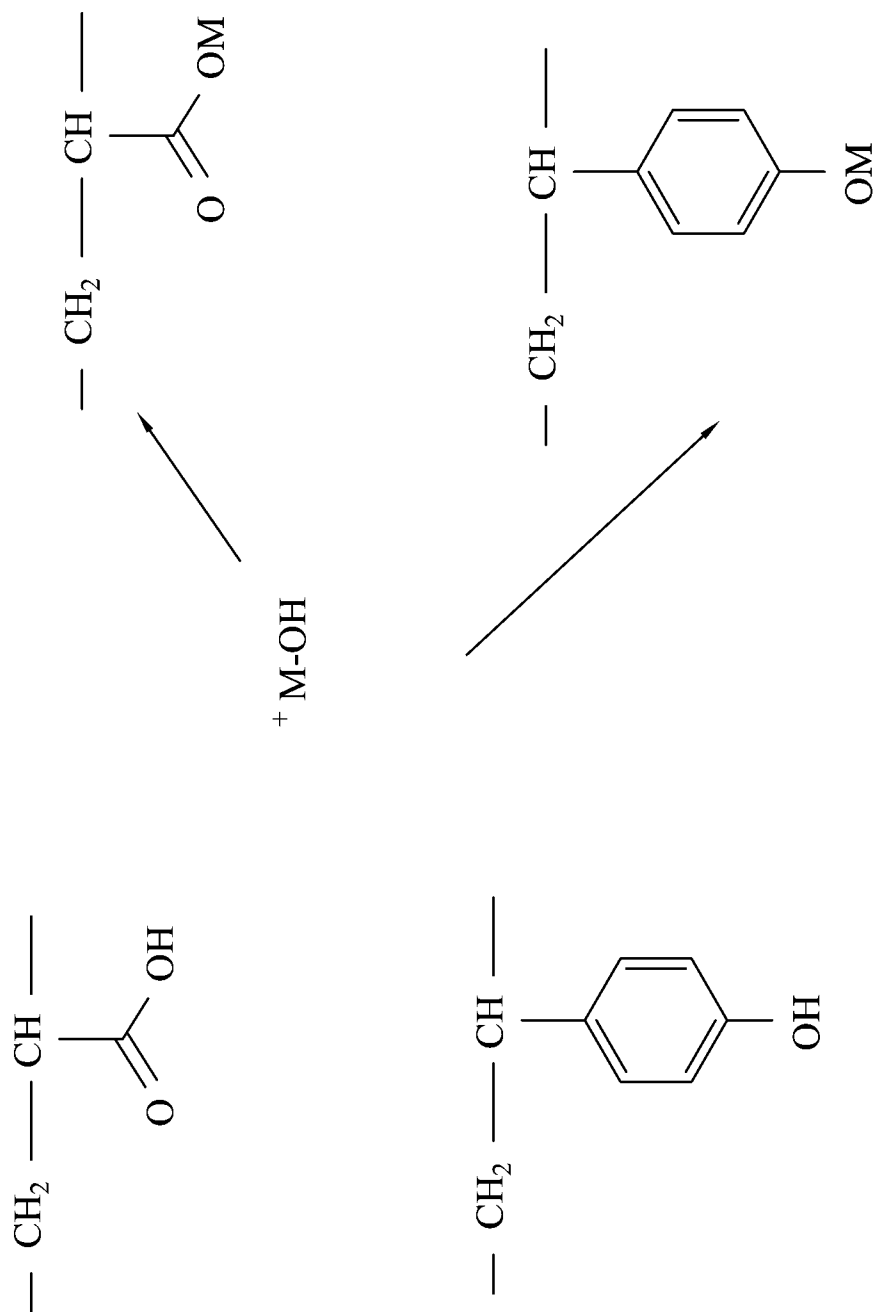


$M_aL_bX_c$
a: 1~2 (單體或二聚體)
 $b \geq 1, c \geq 1$
 $b+c : b+c \leq 5$ per M.

第 4A 圖



第 4B 圖

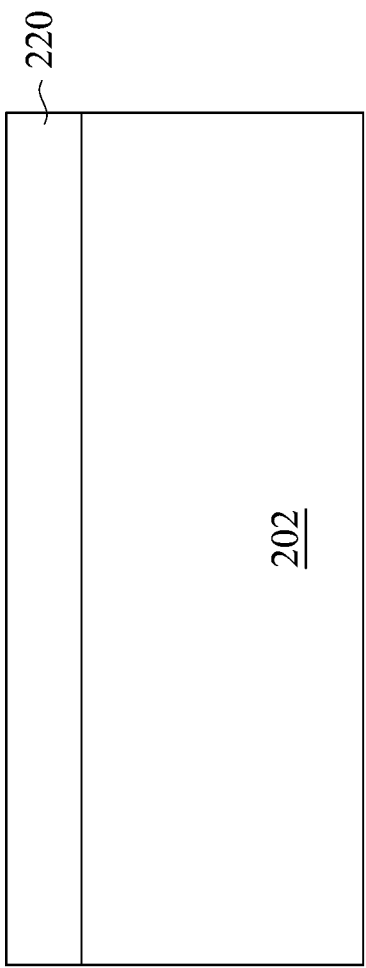
圖
6B
榮

700

將光阻層沉積至基板二	702
V	
將塗層沉積至光阻層	704
V	
形成交聯塗層	706
V	
將光阻層及交聯塗層曝光於圖案化膠卷	708
V	
顯影光阻層及交聯塗層	710
V	
蝕刻基板	712

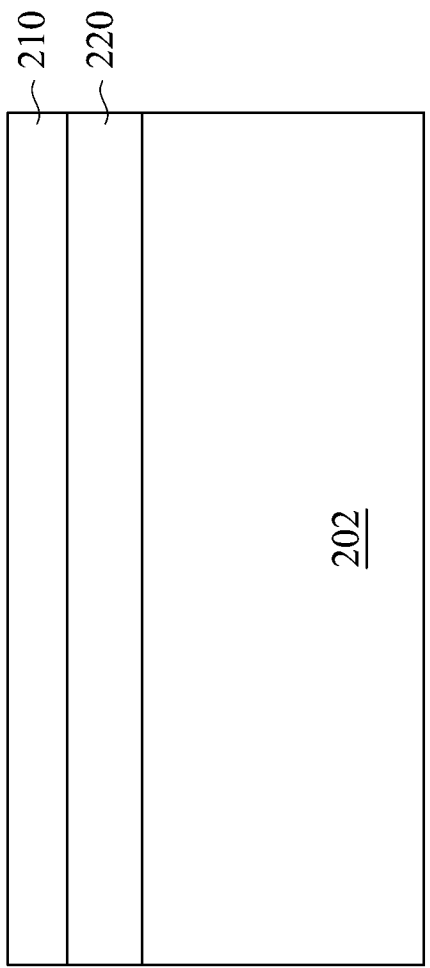
第 7 圖

200

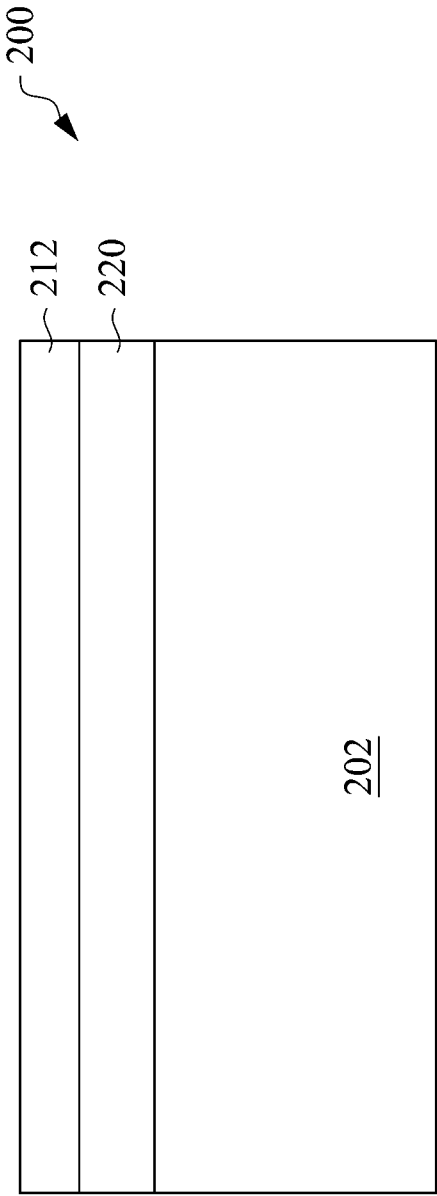


第 8A 圖

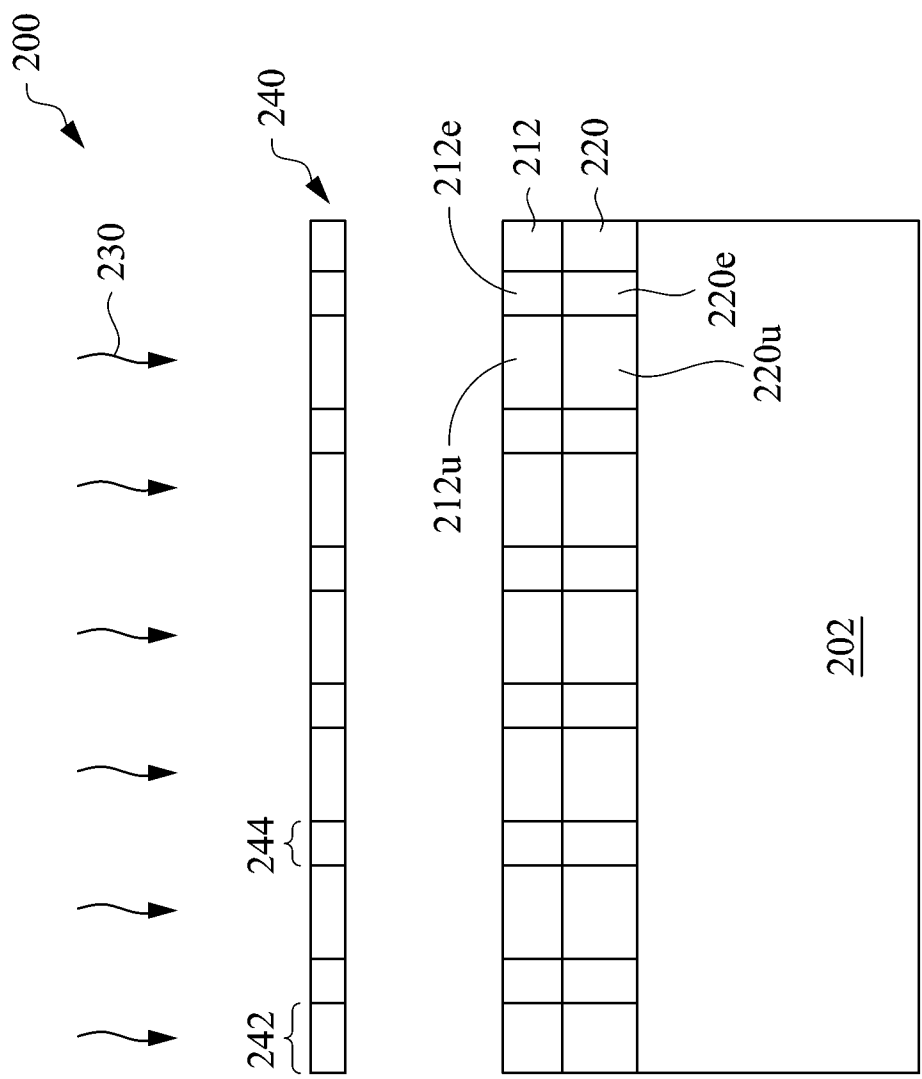
200



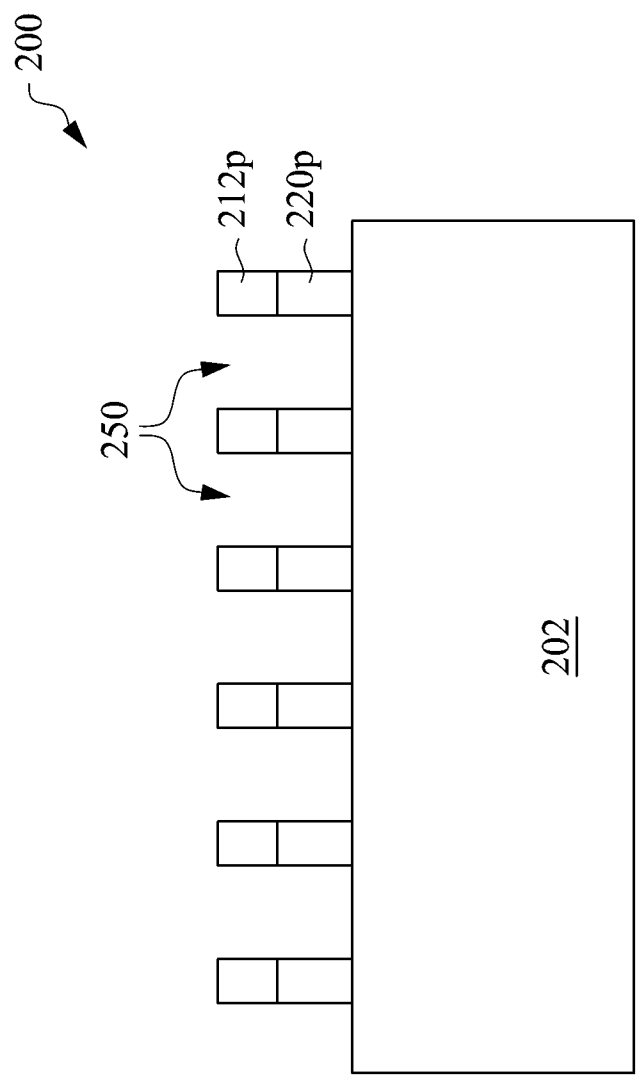
第 8B 圖



第8C圖



第 8D 圖



第 8E 圖



【發明摘要】

【中文發明名稱】用於形成半導體裝置的方法

【英文發明名稱】METHOD FOR FORMING SEMICONDUCTOR DEVICE

【中文】

提供了用於形成半導體裝置之方法。該方法包括在基板上形成塗覆層之步驟，該塗覆層包含可切換聚合物及酸產生劑，該可切換聚合物包含聚合物主鏈及連接至該聚合物主鏈之側基。該等側基包括酸不穩定基團及交聯基團。隨後進行烘烤製程以引起該等交聯基團之交聯以形成交聯塗覆層。接著，將光阻劑層沉積至該交聯塗覆層上。在將該光阻劑層及該交聯塗覆層選擇性地曝光於圖案化輻射之後，顯影該選擇性曝光的光阻劑層及該交聯塗覆層以在該光阻劑層及該交聯塗覆層上形成開口的圖案。

【英文】

A method for forming a semiconductor device is provided. The method includes forming a coating layer over a substrate, the coating layer comprising a switchable polymer comprising a polymer backbone and pendant groups attached to the polymer backbone and an acid generator. The pendant groups include acid labile groups and crosslinking groups. A baking process is then performed to cause crosslinking of the crosslinking groups to form a crosslinked coating layer. Next, a photoresist layer is deposited over the crosslinked coating layer. After selectively exposing the photoresist

layer and the crosslinked coating layer to a patterning radiation, the selectively exposed photoresist layer and the crosslinked coating layer are developed to form a pattern of openings in the photoresist layer and the crosslinked coating layer.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

100 : 方法

102、104、106、108、110、112 : 操作

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於形成半導體裝置的方法

【英文發明名稱】METHOD FOR FORMING SEMICONDUCTOR DEVICE

【技術領域】

【0001】 本揭露關於一種用於形成半導體裝置的方法。

【先前技術】

【0002】 半導體積體電路(integrated circuit, IC)行業經歷了指數增長。IC材料及設計方面的技術進步產生了多代IC,其中每一代均具有比上一代更小且更複雜的電路。在IC進化過程中,功能密度(亦即,每芯片面積之互連裝置數量)普遍增加,而幾何尺寸(亦即,可使用製造製程產生之最小元件(或線))已減小。這種按比例縮小的製程通常藉由提高生產效率及降低相關成本來提供益處。這種按比例縮小亦增加了處理及製造IC之複雜性。

【發明內容】

【0003】 根據本揭露的一些實施例,一種用於形成半導體裝置的方法包括以下步驟。在基板上方形成塗覆層。塗覆層包含可切換聚合物及酸產生劑。可切換聚合物包含聚合物主鏈及連接至聚合物主鏈之多個側基,其中這些側基包括多個酸不穩定基團及多個交聯基團。進行烘烤製程,以使

這些交聯基團發生交聯反應，從而形成交聯塗覆層。將光阻劑層沉積至交聯塗覆層上方。將光阻劑層及交聯塗覆層選擇性地曝光於圖案化輻射。顯影選擇性曝光的光阻劑層及交聯塗覆層，以在光阻劑層及交聯塗覆層中形成多個開口的圖案。

【0004】 根據本揭露的一些實施例，一種用於形成半導體裝置的方法包括以下步驟。將包含有機金屬化合物之光阻劑層沉積至基板上方。在光阻劑層上方形成塗覆層，塗覆層包含可切換聚合物、酸產生劑及淬滅劑。可切換聚合物包含聚合物主鏈以及連接至聚合物主鏈之多個懸垂酸不穩定基團及多個交聯基團。在這些交聯基團之交聯溫度下加熱塗覆層，以形成交聯塗覆層。將光阻劑層及交聯塗覆層選擇性地曝光於圖案化輻射。顯影選擇性曝光的光阻劑層及交聯塗覆層，以形成圖案化的交聯塗覆層及圖案化的光阻劑層。

【0005】 根據本揭露的一些實施例，一種用於形成半導體裝置的方法包括以下步驟。將塗覆組合物施加至基板上以形成塗覆層，塗覆組合物包含可切換聚合物、酸產生劑及溶劑。可切換聚合物具有聚合物主鏈及包括連接至聚合物主鏈之一或多個酸不穩定基團、一或多個交聯基團及一或多個任選的漂浮基團的多個側基。將基板及塗覆層加熱至一或多個交聯基團反應以交聯可切換聚合物之溫度，從而形成交聯塗覆層。在交聯塗覆層上方形成光阻劑層。透過光罩將光阻劑層及交聯塗覆層曝光於輻射。藉由顯影劑移除

光阻劑層及交聯塗覆層之多個未曝光區域，以形成圖案化的光阻劑層及圖案化的交聯塗覆層。

【圖式簡單說明】

【0006】 當結合隨附圖式閱讀時，自以下詳細描述中可最好地理解本揭示案之態樣。應注意，根據行業之標準作法，各種特徵並未按比例繪製。事實上，為了論述之清楚起見，可任意地增加或減小各種特徵之尺寸。

第 1 圖係根據一些實施例之用於製造半導體裝置之方法的流程圖。

第 2 A 圖至第 2 F 圖係使用根據一些實施例之第 1 圖之方法製造的半導體裝置的橫截面圖。

第 3 圖示出了根據一些實施例之塗覆層中的例示性可切換聚合物。

第 4 A 圖示出了根據一些實施例之例示性有機金屬化合物。

第 4 B 圖示出了根據一些實施例之有機金屬化合物在水存在下之例示性反應。

第 5 圖示出了根據一些實施例之有機金屬化合物之例示性反應。

第 6 A 圖示出了根據一些實施例之可切換聚合物的酸不穩定基團的例示性裂解反應。

第 6 B 圖示出了根據一些實施例之光阻劑層中之有機金屬化合物與塗覆層中之脫保護的可切換聚合物之間的例

示性縮合反應。

第 7 圖係根據一些實施例之用於製造半導體裝置之方法的流程圖。

第 8 A 圖至第 8 E 圖係使用根據一些實施例之第 7 圖之方法製造的半導體裝置的橫截面圖。

【實施方式】

【0007】 以下揭示內容提供了許多不同的實施例或實例，用於實現所提供主題之不同特徵。下文描述了元件、值、操作、材料、佈置或類似者之具體實例以簡化本揭示案。當然這些實例僅為例示性的且並不意欲為限制性的。考慮了其他元件、值、操作、材料、佈置及類似者。舉例而言，在下面的描述中在第二特徵上方或之上形成第一特徵可包括第一特徵及第二特徵係以直接接觸而形成的實施例，且亦可包括可在第一特徵與第二特徵之間形成額外特徵，使得第一特徵及第二特徵可不直接接觸的實施例。另外，本揭示案可在各種實例中重複元件符號及/或字母。這種重複是出於簡單及清楚之目的，且其本身並不規定所論述之各種實施例與/或組態之間的關係。

【0008】 此外，本文中可使用空間相對術語，諸如「下方」、「在...之下」、「下」、「上方」、「上」及類似術語，以便於描述，以描述一個零件或特徵與另一(些)零件或特徵之關係，如圖中所示。除圖中所描繪的定向之外，空間相對術語亦意欲涵蓋裝置在使用或操作中之不同定向。系

統可以其他方式定向(旋轉 90 度或在其他定向上)，且可同樣相應地解釋本文所使用之空間相對描述符。

【0009】 在描述本揭示案之化合物、組合物、方法及製程時，除非另有說明，否則以下術語具有以下含義。

【0010】 如本文所描述的，本文所揭露之化合物可視情況經一或多個取代基取代，諸如下文一般說明的，或如本揭示案之特定類別、亞類及物質所例示。應瞭解，片語「視情況經取代」可與片語「經取代或未經取代」互換使用。通常，術語「經取代」，無論前面是否具有術語「視情況」，均指用指定取代基之自由基置換給定結構中之一或多個氫自由基。除非另有說明，否則視情況經取代的基團可在該基團之各可取代位置上具有取代基。當給定結構中之超過一個位置可經超過一個選自規定基團之取代基取代時，取代基在每個位置可為相同的或不同的。

【0011】 「胺基」係指 -NH₂ 基團。

【0012】 「羧基」係指 -CO₂H 基團。

【0013】 「羰基」係指 -C=O 基團。

【0014】 「羥基(hydroxy/hydroxyl)」係指 -OH 基團。

【0015】 「側氧基」係指 =O 取代基。

【0016】 「硝基」係指 -NO₂ 基團。

【0017】 「烷基」係指僅由碳原子及氫原子組成的直鏈或支鏈烴基，其為飽和或不飽和的(亦即，含有一或多個雙鍵及/或三鍵)，具有一至十二個碳原子(C₁-C₁₂ 烷基)，較佳一至八個碳原子(C₁-C₈ 烷基)或一至六個碳原子(C₁-C₆

烷基)，並且其藉由單鍵連接至分子之其餘部分，例如甲基、乙基，正丙基、1-甲基乙基(異丙基)、正丁基、正戊基、1,1-二甲基乙基(三級丁基)、3-甲基己基、2-甲基己基、乙烯基、丙-1-烯基、丁-1-烯基、戊-1-烯基、戊-1,4-二烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基及類似基團。除非說明書中另有具體說明，否則烷基可視情況經取代。

【0018】 「伸烷基」或「伸烷基鏈」係指將分子之其餘部分連接至取代基的僅由碳及氫組成的直鏈或支鏈二價烴鏈，該直鏈或支鏈二價烴鏈係飽和或不飽和的(亦即，含有一或多個雙鍵及/或三鍵)且具有一至十二個碳原子，例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸正丁基、伸乙烯基、伸丙烯基、伸正丁烯基、伸丙炔基、伸正丁炔基及類似基團。伸烷基鏈經由單鍵或雙鍵連接至分子之其餘部分且經由單鍵或雙鍵連接至取代基。伸烷基鏈與分子之其餘部分及與取代基之連接點可經由鏈內之一個碳或任兩個碳來達成。除非說明書中另有具體說明，否則伸烷基鏈可視情況經取代。

【0019】 「烷氧基」係指式-OR_a之基團，其中R_a為如上文所定義的含有一至十二個碳原子之烷基。除非說明書中另有具體說明，否則烷氧基可視情況經取代。

【0020】 「烷胺基」係指式-NHR_a或-NR_aR_a之基團，其中各R_a獨立地為如上文所定義的含有一至十二個碳原子之烷基。除非說明書中另有具體說明，否則烷胺基可視情況經取代。

【0021】 「醯胺」係指 $-NR_aR_b$ 自由基，其中 R_a 及 R_b 獨立地為 H、烷基或芳基。除非說明書中另有具體說明，否則醯胺基團可視情況經取代。

【0022】 「芳基」係指包含氫、6 至 18 個碳原子及至少一個芳香環之烴環系統基團。出於本揭露之目的，芳基可為單環、雙環、三環或四環環系統，該環系統可包括稠合或橋接環系統。芳基包括但不限於衍生自醋蔥烯 (aceanthrylene)、茛烯 (acenaphthylene)、醋菲烯 (acephenanthrylene)、蔥、萸、苯、蒽 (chrysene)、螢蔥 (fluoranthene)、萸、不對稱吲丹烯 (as-indacene)、對稱吲丹烯、茛烷、茛、萘、蒽 (phenylene)、菲、七曜烯 (pleiadene)、芘及聯伸三苯。除非說明書中另有具體說明，否則術語「芳基」或前綴「ar-」(諸如在「芳烷基」中)意在包括視情況經取代之芳基。

【0023】 「環烷基」或「碳環」係指僅由碳及氫原子組成的穩定的芳香族單環或多環烴基，該烴基可包括稠合或橋接環系統，具有三至十五個碳原子，較佳具有三至十個碳原子，並且該烴基係飽和或不飽和的且藉由單鍵連接至分子之其餘部分。單環環烷基包括例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基及環辛基。多環環烷基包括例如金剛烷基、降蒽基、十氫萘基、7,7-二甲基-雙環[2.2.1]庚烷基及類似基團。除非說明書中另有具體說明，否則環烷基可視情況經取代。

【0024】 「鹵基」或「鹵素」係指溴基、氯基、氟基及碘基。

【0025】 「鹵烷基」係指經一或多個如上文所定義之鹵基取代的如上文所定義的烷基，例如三氟甲基、二氟甲基、三氯甲基、2,2,2-三氟乙基、1,2-二氟乙基、3-溴-2-氟丙基、1,2-二溴乙基及類似基團。除非說明書中另有具體說明，否則鹵烷基可視情況經取代。

【0026】 「雜環基」或「雜環」係指由二至十二個碳原子及一至六個選自氮、氧及硫之雜原子組成的穩定的3員至18員非芳香環基團。除非說明書中另有具體說明，否則雜環基可為單環、雙環、三環或四環環系統，該環系統可包括稠合或橋接環系統；且雜環基中之氮、碳或硫原子可視情況經氧化；氮原子可視情況經四級銨化；且雜環基可為部分或完全飽和的。此類雜環基之實例包括但不限於二氧戊環基、噻吩基[1,3]二硫環己基、十氫異喹啉基、咪唑啉基、咪唑啉基、異四氫噻唑基、異噁唑啉基、嗎啉基、八氫吡啶基、八氫異吡啶基、2-側氧基哌嗪基、2-側氧基哌啶基、2-側氧基吡咯啉基、噁唑啉基、哌啶基、哌嗪基、4-哌啶酮基、吡咯啉基、吡唑啉基、奎寧環基、四氫噻唑基、四氫呋喃基、三噻啉基、四氫哌喃基、硫代嗎啉基、硫嗎啉基、1-側氧基-硫代嗎啉基及1,1-二側氧基-硫代嗎啉基。除非說明書中另有具體說明，否則雜環基可視情況經取代。

【0027】 「N-雜環基」係指含有至少一個氮的如上文所定義之雜環基，並且其中雜環基與分子之其餘部分的連接點係通過雜環基中之氮原子。除非說明書中另有具體說明，

否則 *N*-雜環基可視情況經取代。

【0028】 「雜環基烷基」係指式 -R_bR_c 之基團，其中 R_b 係如上文所定義之伸烷基鏈且 R_c 係如上文所定義之雜環基，並且若雜環基係含氮雜環基，則雜環基可在氮原子處連接至烷基。除非說明書中另有具體說明，否則雜環基烷基可視情況經取代。

【0029】 「雜芳基」係指包含氫原子、一至十三個碳原子、一至六個選自氮、氧及硫之雜原子及至少一個芳香環的 5 員至 14 員環系統基團。出於本揭露之目的，雜芳基可為單環、雙環、三環或四環環系統，該環系統可包括稠合或橋接環系統；且雜芳基中之氮、碳或硫原子可視情況經氧化；氮原子可視情況經四級銨化。實例包括但不限於氮呋基、吡啶基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并吡啶基、苯并二氧呋基、苯并呋喃基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并噻二唑基、苯并[*b*][1,4]二噁呋基、1,4-苯并二噁烷基、苯并蔡並呋喃基、苯并噁唑基、苯并二氧呋基、苯并二噁英基、苯并哌喃基、苯并哌喃酮基、苯并呋喃基、苯并呋喃酮基、苯并噻吩基(苯并苯硫基)、苯并三唑基、苯并[4,6]咪唑并[1,2-*a*]吡啶基、呋喃基、呋喃酮基、異噻唑基、咪唑基、吡啶基、吡啶基、異吡啶基、吡啶基、異吡啶基、異噻吩基、吡啶基、噻二唑基、2-噻氮呋基、噻唑基、環氧乙烷基、1-氧化吡啶基、1-氧化嘧啶基、1-氧化吡嗪基、1-氧化噻嗪基、1-苯基-1*H*-

吡咯基、啡嗪基、啡噻嗪基、啡噁嗪基、呋嗪基、喋啶基、嘧啶基、吡啶基、吡唑基、吡啉基、吡啶基、噻吩基、噻唑基、噻唑啉基、噻噁啉基、噻啉基、奎寧環基、異噻啉基、四氫噻啉基、噻唑基、噻二唑基、三唑基、四唑基、三嗪基及苯硫基(亦即噻吩基)。除非說明書中另有具體說明，否則雜芳基可視情況經取代。

【0030】 「*N*-雜芳基」係指含有至少一個氮的如上文所定義之雜芳基，並且其中雜芳基與分子之其餘部分的連接點係通過雜芳基中之氮原子。除非說明書中另有具體說明，否則 *N*-雜芳基可視情況經取代。

【0031】 「雜芳烷基」係指式- $R_b R_f$ 之基團，其中 R_b 係如上文所定義之伸烷基鏈且 R_f 係如上文所定義之雜芳基。除非說明書中另有具體說明，否則雜芳烷基可視情況經取代。

【0032】 「羥烷基」係指包含至少一個羥基取代基之烷基。一或多個-OH 取代基可位於一級、二級或三級碳原子上。除非說明書中另有具體說明，否則羥烷基可視情況經取代。

【0033】 「羥烷基醚」係指包含至少一個羥基取代基之烷基醚基團。一或多個-OH 取代基可位於一級、二級或三級碳原子上。除非說明書中另有具體說明，否則羥烷基醚基團可視情況經取代。

【0034】 「磺酸酯」係指- $OS(O)_2 R_a$ 基團，其中 R_a 係烷基或芳基。除非說明書中另有具體說明，否則磺酸酯基團

可視情況經取代。

【0035】 本文所用之術語「經取代」意謂其中至少一個氫原子由與非氫原子之鍵置換的上述基團(亦即烷基、伸烷基、烷氧基、烷胺基、醯胺、芳基、環烷基等)中之任一者，該等非氫原子諸如但不限於：鹵素原子，諸如 F、Cl、Br 及 I；諸如羥基、烷氧基及酯基之基團中之氧原子；諸如硫醇基、硫代烷基、碲基、碲醯基及亞碲基之基團中之硫原子；諸如胺、醯胺、烷基胺、二烷基胺、芳基胺、烷芳基胺、二芳基胺、N-氧化物、醯亞胺及烯胺之基團中之氮原子；諸如三烷基矽烷基、二烷芳基矽烷基、烷基二芳基矽烷基及三芳基矽烷基之基團中之矽原子；以及各種其他基團中之其他雜原子。「經取代」亦意謂其中一或多個氫原子由與雜原子之高階鍵(例如雙鍵或三鍵)置換的上述基團中之任一者，該雜原子諸如側氧基、羰基、羧基及酯基中之氧；及諸如亞胺、肟、腙及肟中之氮。舉例而言，「經取代」包括其中一或多個氫原子經 $-NR_gR_h$ 、 $-NR_gC(=O)R_h$ 、 $-NR_gC(=O)NR_gR_h$ 、 $-NR_gC(=O)OR_h$ 、 $-NR_gSO_2R_h$ 、 $-OC(=O)NR_gR_h$ 、 $-OR_g$ 、 $-SR_g$ 、 $-SOR_g$ 、 $-SO_2R_g$ 、 $-OSO_2R_g$ 、 $-SO_2OR_g$ 、 $=NSO_2R_g$ 及 $-SO_2NR_gR_h$ 置換的上述基團中之任一者。「經取代」亦意謂其中一或多個氫原子經 $-C(=O)R_g$ 、 $-C(=O)OR_g$ 、 $-C(=O)NR_gR_h$ 、 $-CH_2SO_2R_g$ 、 $-CH_2SO_2NR_gR_h$ 置換的上述基團中之任一者。在上文中， R_g 及 R_h 相同或不同，且獨立地為氫、烷基、烷氧基、烷胺基、硫代烷基、芳基、芳烷基、環烷基、

環烷基烷基、鹵烷基、雜環基、*N*-雜環基、雜環基烷基、雜芳基、*N*-雜芳基及/或雜芳基烷基。「經取代」進一步意謂上述基團中之任一者，在該等基團中一或多個氫原子由與以下之鍵置換：胺基、氰基、羥基、亞胺基、硝基、側氧基、硫基、鹵基、烷基、烷氧基、烷胺基、硫代烷基、芳基、芳烷基、環烷基、環烷基烷基、鹵烷基、雜環基、*N*-雜環基、雜環基烷基、雜芳基、*N*-雜芳基及/或雜芳基烷基。另外，前述取代基中之每一者亦可視情況經上述取代基中之一或多者取代。

【0036】 IC 製造使用一或多種光蝕刻製程以將幾何圖案轉移至薄膜或基板上。半導體上之幾何形狀及圖案構成了複雜的結構，使摻雜劑、電氣特性及導線能夠構成電路且實現技術目的。在光蝕刻製程中，將光阻劑作為薄膜施加至基板上，且隨後透過光罩曝光於一或多種類型的輻射或光。光罩含有透明及不透明的特徵，該等特徵界定了將在光阻劑層中產生的圖案。光阻劑中曝光於透過光罩之光的區域可溶於或不可溶於稱為顯影劑之特定類型的溶液。在所曝光區域可溶之情況下，在光阻劑中產生光罩之正像，且這種類型的光阻劑稱為正性光阻劑。另一方面，若未曝光的區域由顯影液溶解，則在光阻劑中產生負像，且這種類型的光阻劑稱為負性光阻劑。顯影劑移除更易溶解的區域，將圖案化的光阻劑留在原處。抗蝕劑圖案隨後在後續蝕刻製程中用作蝕刻遮罩，將圖案轉移至下層材料層，從而在下層材料層中複製遮罩圖案。替代地，抗蝕劑圖案隨後在

施加至諸如外延半導體層之下層材料層的後續離子植入製程中用作離子植入遮罩。

【0037】 實現亞 20 nm 半間距解析度之極紫外(EUV)蝕刻術正在開發中，用於下一代亞 5 nm 節點的大量生產。EUV 蝕刻術需要具有高靈敏度的高性能光阻劑，以降低高功率曝光源之成本，且提供良好的圖像解析度。

【0038】 隨著特徵大小減小至低於 40 nm 圖案間距，線寬解析度受到影響。在小間距及高深寬比圖案中，難以移除殘留的光阻劑或浮渣。為了改進 EUV 蝕刻操作中之線寬粗糙度(line width roughness, LWR)，根據本揭示案之實施例在光阻劑層下方或在光阻劑層頂部形成塗覆層，該塗覆層包括具有聚合物主鏈以及連接至該聚合物主鏈之懸垂酸不穩定基團及交聯基團的可切換聚合物。在輻射時，塗覆層之曝光區域中的可切換聚合物的酸不穩定基團自聚合物主鏈裂解以產生反應性官能基，該等反應性官能基與光阻劑層中之有機金屬化合物反應以在其間形成共價鍵。因此，塗覆層有助於增強崩潰窗口、降低 LWR 且微調抗蝕劑圖案的輪廓形狀。藉由在光阻劑層下方或上方使用塗覆層，崩潰窗口可擴大約 0.5 nm 至 2 nm，LWR 可提高 5% 以上，且抗蝕劑圖案完整性可提高 10% 以上。在一些實施例中，在光阻劑層下方形成塗覆層且充當底部抗反射塗層(bottom anti-reflective coating, BARC)。在一些實施例中，在光阻劑層之頂部形成塗覆層且充當頂部抗反射塗層(top anti-reflective coating, TARC)。

【0039】 第 1 圖為示出根據本揭示案之一些實施例的用於形成半導體裝置 200 之方法 100 的流程圖。第 2A 圖至第 2F 圖係根據本揭示案之一些實施例的處於各個製造階段的半導體裝置 200 的橫截面圖。參考如第 2A 圖至第 2F 圖中所示的半導體裝置 200 的橫截面圖描述方法 100 之中間步驟。應理解，對於該方法之額外實施例，可在方法 100 之前、期間及之後提供額外步驟，且可替換或消除下文所描述的一些步驟。應進一步理解，對於半導體裝置 200 之額外實施例，可在半導體裝置 200 中添加額外特徵，且可替換或消除下面所描述的一些特徵。

【0040】 半導體裝置 200 可為 IC 製造期間的中間結構或其一部分。IC 可能包括邏輯電路、記憶體結構、被動元件(諸如電阻器、電容器及電感器)及主動元件，諸如二極體、場效電晶體(field-effect transistor, FET)、金屬氧化物半導體場效電晶體(metal-oxide semiconductor field effect transistor, MOSFET)、互補性金屬氧化物半導體(complementary metal-oxide semiconductor, CMOS)電晶體、雙極電晶體、高壓電晶體、高頻電晶體、鰭狀 FET (FinFET)、其他三維(3D) FET 及其組合。半導體裝置 200 可包括複數個半導體裝置(例如電晶體)，該等半導體裝置可以相互連接。

【0041】 參考第 1 圖及第 2A 圖，根據一些實施例，方法 100 包括操作 102，在操作 102 中在基板 202 上方形成塗覆層 210。第 2A 圖係根據一些實施例的在基板 202 上

方形成塗覆層 210 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。

【0042】 在一些實施例中，基板 202 可為包括一或多種半導體材料的主體半導體基板。在一些實施例中，基板 202 可包括矽、矽鍺、碳摻雜矽 (Si:C)、碳化矽鍺或其他合適的半導體材料。在一些實施例中，基板 202 完全由矽構成。

【0043】 在一些實施例中，基板 202 可包括在主體半導體基板之頂表面上形成的一或多個外延層。在一些實施例中，一或多個外延層在基板 202 中引入應變以用於性能增強。舉例而言，外延層包括不同於主體半導體基板之半導體材料的半導體材料，諸如矽鍺層覆蓋主體矽或矽層覆蓋主體矽鍺。在一些實施例中，併入基板 202 中之一或多個外延層係由選擇性外延生長 (諸如金屬有機氣相外延 (MOVPE)、分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE)、氫化物氣相外延 (hydride vapor phase epitaxy, HVPE)、液相外延 (liquid phase epitaxy, LPE)、金屬有機分子束外延 (metal-organic molecular beam epitaxy, MOMBE) 或其組合) 形成。

【0044】 在一些實施例中，基板 202 可為絕緣層上半導體 (semiconductor-on-insulator, SOI) 基板。在一些實施例中，SOI 基板包括半導體層，諸如在絕緣體層上形成之矽層。在一些實施例中，絕緣體層為包括氧化矽或氧化矽鍺之埋入式氧化物 (BOX) 層。絕緣體層設置於諸如矽基板之處理基板上。在一些實施例中，SOI 基板係使用分離植入氧氣 (SIMOX) 或其他合適的技術 (例如晶圓接合及

研磨)形成。

【0045】 在一些實施例中，基板 202 亦可包括介質基板，諸如氧化矽、氮化矽、氮氧化矽、低 k 介電質、碳化矽及/或其他合適的層。

【0046】 在一些實施例中，基板 202 亦可包括各種 p 型摻雜區及/或 n 型摻雜區，藉由諸如離子植入及/或擴散之製程實現。那些摻雜區域包括 n 型井、p 型井、輕摻雜區 (lightly doped region, LDD) 及各種通道摻雜分佈，這些分佈用以形成各種 IC 裝置，諸如 CMOS 電晶體、成像感測器及/或發光二極體 (light emitting diode, LED)。基板 202 亦可包括其他功能特徵，諸如在基板 202 中及/或基板 202 上形成的電阻器及/或電容器。

【0047】 在一些實施例中，基板 202 亦可包括各種隔離特徵。隔離特徵將基板 202 中之各個裝置區域分隔開。隔離特徵包括藉由使用不同的處理技術形成的不同結構。舉例而言，隔離特徵可包括淺溝槽隔離 (shallow trench isolation, STI) 特徵。STI 之形成可包括在基板 202 中蝕刻溝槽且用諸如氧化矽、氮化矽及/或氮氧化矽之絕緣體材料填充溝槽。填充的溝槽可具有多層結構，諸如具有填充溝槽的氮化矽之熱氧化物襯層。可執行化學機械拋光 (chemical mechanical polishing, CMP) 以拋光掉過量的絕緣體材料且使隔離特徵之頂表面平坦化。

【0048】 在一些實施例中，基板 202 亦可包括由介電層及電極層形成的閘極堆疊。介電層可包括藉由合適的技術沉

積的介面層及高 k 介電層，該等合適的技術諸如化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD)、原子層沉積 (atomic layer deposition, ALD)、物理氣相沉積 (physical vapor deposition, PVD)、熱氧化、其組合，及/或其他合適的技術。介面層可包括二氧化矽且高 k 介質層可包括 LaO 、 AlO 、 ZrO 、 TiO 、 Ta_2O_5 、 Y_2O_3 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 BaZrO 、 HfZrO 、 HfLaO 、 HfSiO 、 LaSiO 、 AlSiO 、 HfTaO 、 HfTiO 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST)、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 SiON 及/或其他合適的材料。電極層可包括單層或者多層結構，諸如具有用以增強裝置性能之功函數的金屬層(功函數金屬層)、襯層、潤濕層、黏附層及金屬、金屬合金或金屬矽化物之導電層的各種組合。電極層可包括 Ti 、 Ag 、 Al 、 TiAlN 、 TaC 、 TaCN 、 TaSiN 、 Mn 、 Zr 、 TiN 、 TaN 、 Ru 、 Mo 、 Al 、 WN 、 Cu 、 W 、任何合適的材料及/或其組合。

【0049】 在一些實施例中，基板 202 亦可包括整合的複數個層間介質(inter-level dielectric, ILD)層及導電特徵以形成互連結構，該互連結構用以耦合各種 p 型及 n 型摻雜區域及其他功能特徵(諸如閘電極)，從而形成功能性積體電路。在一個實例中，基板 202 可包括互連結構之一部分，且互連結構可包括多層互連(multi-layer interconnect, MLI)結構及與 MLI 結構整合之 ILD 層，提供電氣佈線以將基板 202 中之各種裝置耦合至輸入/輸出功率及信號。互連結構包括各種金屬線、觸點及通孔特

徵(或塞孔)。金屬線提供水平電氣佈線。觸點提供矽基板與金屬線之間的垂直連接，而通孔特徵提供不同金屬層中之金屬線之間的垂直連接。

【0050】 在一些實施例中，基板 202 包括介電層。在一些實施例中，介電層包括氧化矽、氮化矽或氮氧化矽。在一些其他實施例中，介電材料包括諸如氧化鈦之金屬氧化物或諸如氮化鈦之金屬氮化物。

【0051】 塗覆層 210 佈置於基板 202 上。在一些實施例中，塗覆層 210 提高了光阻劑層對基板 202 之黏附性。在一些實施例中，塗覆層 210 充當底部抗反射塗層(bottom anti-reflective coating, BARC)。BARC 吸收穿過光阻劑層之輻射，從而防止輻射自基板 202 反射且使光阻劑層之非預期部分曝光。因此，BARC 改進了光阻劑圖案之線寬粗糙度及線邊緣粗糙度。

【0052】 在一些實施例中且如第 3 圖中所示，塗覆層 210 可包括可切換聚合物 302、酸產生劑 320 及淬滅劑 330。

【0053】 可切換聚合物 302 具有聚合物主鏈 310 及連接至該聚合物主鏈 310 之多個側基(例如，基團 312、314 及 316)。在一些實施例中，聚合物主鏈 310 為有機聚合物或無機聚合物。在一些實施例中，聚合物主鏈 310 (亦即，聚合物主鏈(polymer main chain))由一或多種選自由以下組成之群的單體形成：丙烯酸酯、丙烯酸、矽氧烷、經基苯乙烯、甲基丙烯酸酯、乙烯基酯、馬來酸酯、甲基丙烯腈及甲基丙烯醯胺。

【0054】 在一些實施例中，連接至聚合物主鏈 310 之官能基可包括酸不穩定基團 312、交聯基團 314 及漂浮基團 316。漂浮基團 316 係可選的且在一些實施例中可省略。在一些實施例中，額外官能基可鍵結至聚合物主鏈 310 及/或聚合物主鏈 310 與官能基 312、314 及 316 之間。

【0055】 酸不穩定基團 (acid labile group, ALG) 312 經由連接子 L^1 連接至聚合物主鏈 310。酸不穩定基團 312 在曝光於輻射及/或熱處理時經歷酸促進的脫保護反應，從而在聚合物側鏈上產生反應性基團。在一些實施例中，將分解的酸不穩定基團 312 衍生自羧酸基團、氟化醇基團、酚醇基團、磺酸基團、磺醯胺基團、磺醯亞胺基基團、(烷基磺醯基)(烷基基)亞甲基基團、(烷基磺醯基)(烷基基)亞胺基基團、雙(烷基基)亞甲基基團、雙(烷基基)亞胺基基團、雙(烷基磺醯基)亞甲基基團、雙(烷基磺醯基)亞胺基基團、參(烷基基)亞甲基基團、參(烷基磺醯基)亞甲基基團、這些基團之組合或類似基團。用於氟化醇基團之具體基團包括氟化羥烷基，在一些實施例中，諸如六氟異丙醇基團。用於羧酸基團之具體基團包括丙烯酸基團、甲基丙烯酸基團或類似基團。

【0056】 選擇酸不穩定基團 312 以在交聯基團 314 之交聯溫度及光阻劑曝光前烘烤溫度下穩定，使得酸不穩定基團 312 在曝光於輻射之前不切換或分解。舉例而言，在交聯溫度為 215°C 且光阻劑曝光前烘烤溫度為 180°C 之情況下，酸不穩定基團 312 至少需要在 215°C 下穩定。在一

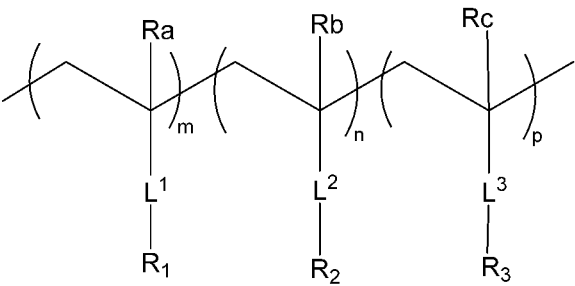
些實施例中，酸不穩定基團 312 佔可切換聚合物 302 之約 10 wt.% 至約 70 wt.%。當酸不穩定基團 312 的量在所揭露之範圍之外時，線寬粗糙度及浮渣減少可能不會改進。

【0057】 交聯基團 314 經由連接子 L^2 連接至聚合物主鏈 310。兩條聚合物鏈上之交聯基團 314 可發生反應以將兩條聚合物鏈鍵結在一起，從而提高塗覆層 210 之抗溶劑性，使得塗覆層 210 不會被用於形成光阻劑層之溶劑溶解。選擇交聯基團 314 使得交聯基團 314 之活化能低於酸不穩定基團 312 之活化能，使得可切換聚合物 302 之交聯不會引起酸不穩定基團 312 之反應或分解。在一些實施例中，交聯基團 314 佔可切換聚合物 302 之約 30 wt.% 至約 70 wt.%。當交聯基團 314 的量在所揭露之範圍之外時，線寬粗糙度及浮渣減少可能不會改進。

【0058】 漂浮基團 316 經由連接子 L^3 連接至聚合物主鏈 310。在一些實施例中， L^3 不存在且漂浮基團 316 直接連接至聚合物主鏈 310。漂浮基團 316 有助於可切換聚合物 302 在塗覆及烘烤製程期間漂浮至塗覆層 210 之上部。在一些實施例中，漂浮基團 316 包括含氟官能基。在一些實施例中，漂浮基團 316 係氟烷基，諸如 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 或 $-C_4F_9$ 。在一些實施例中，在酸不穩定基團 312 包括可使可切換聚合物 302 漂浮的氟烷基之情況下，自聚合物結構中省略漂浮基團 316。若存在，漂浮基團 316 佔可切換聚合物 302 之約 5 wt.% 至約 40 wt.%。當漂浮

基團 316 的量在所揭露之範圍之外時，線寬粗糙度及浮渣減少可能不會改進。

【0059】 在一些實例中，可切換聚合物 302 具有以下結構 (I)：



(I)

其中：

L^1 、 L^2 及 L^3 在每次出現時獨立地為直接鍵或 C_{1-10} 伸烷基、 C_{1-10} 雜伸烷基、伸芳基、雜伸芳基或雜原子連接子。
 R_a 、 R_b 及 R_c 在每次出現時獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基或鹵素；

R^1 在每次出現時為酸不穩定基團；

R^2 在每次出現時為交聯基團；

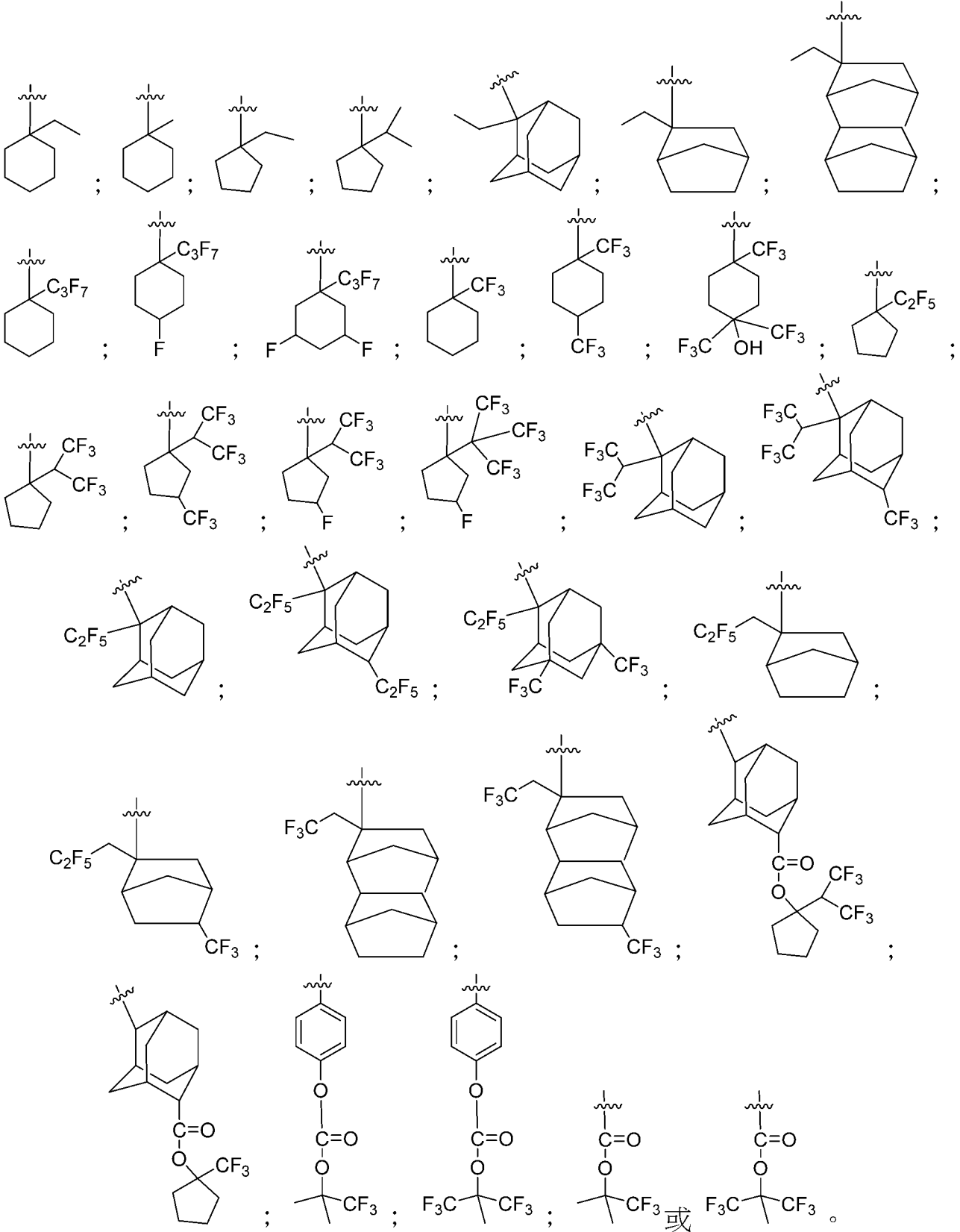
R^3 在每次出現時為漂浮基團；

m 及 n 獨立地為 1 或更大之整數；並且

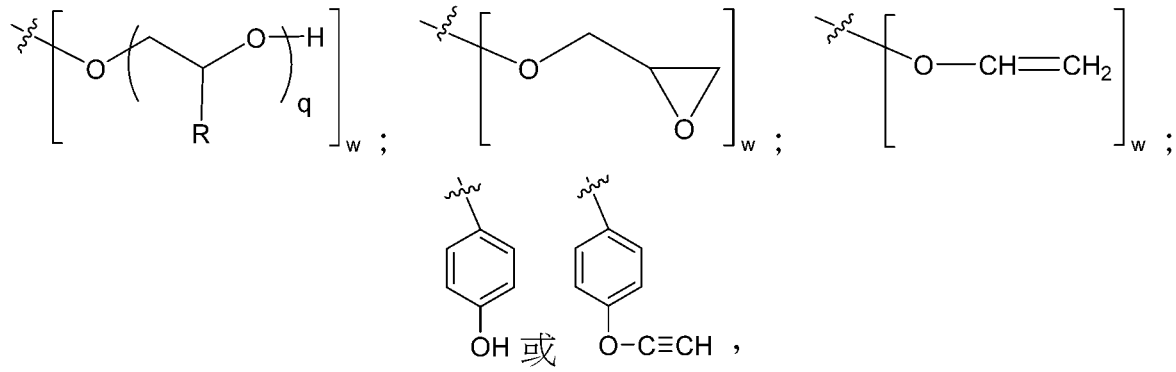
p 為 0 或更大之整數。

【0060】 在一些實施例中，R a、R b 及 R c 各自獨立地為氫或甲基。

【0061】 在一些實施例中，R¹ 具有以下結構中之一者：



【0062】 在一些實施例中， R^2 具有以下結構中之一者：



其中：

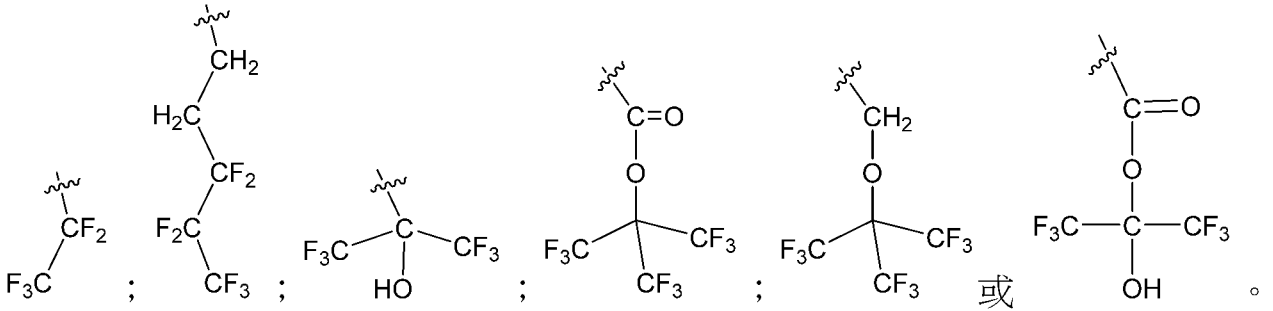
R 在每次出現時為氫或 C_{1-10} 烷基；

q 為 1 至 300 之整數；並且

w 為 1 至 6 之整數。

【0063】 在一些具體實施例中，R 係甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基及正戊基。

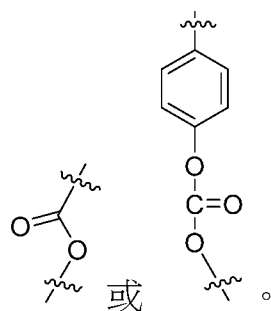
【0064】 R^3 係含 C_xF_y 基團。 C_xF_y 可含有直鏈或支鏈。碳原子數(x)可為一(1)至九(9)。氟數(y)可等於 $2x+1$ 或 $3x$ 。在一些實施例中， R^3 具有以下結構中之一者：



【0065】 在一些實施例中， L^1 、 L^2 及 L^3 獨立地為經取代或未經取代、支鏈或未支鏈、環狀或非環狀基團，且包括未經取代或經鹵素(例如烯烴)取代之飽和 1-9 個碳環或非環狀基團、 $-S-$ 、 $-P-$ 、 $-P(O_2)-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O-$ 、 $-N-$ 、 $-C(=O)N-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-SO_2S-$ 、 $-SO-$ 、

$-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_6-\text{O}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_6-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 或醚基、酮基、酯基或伸苯基。

【0066】 在一些實施例中， L^1 、 L^2 或 L^3 獨立地具有以下結構中之一者：

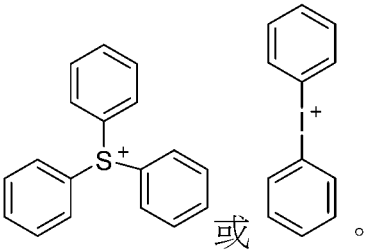


【0067】 酸產生劑 320 分散於塗覆層 210 內。選擇酸產生劑 320 以具有足夠的熱穩定性來承受塗覆層 210 在處理（例如，交聯交聯基團 314 且烘烤光阻劑）期間經受的加熱製程中所使用的高溫。

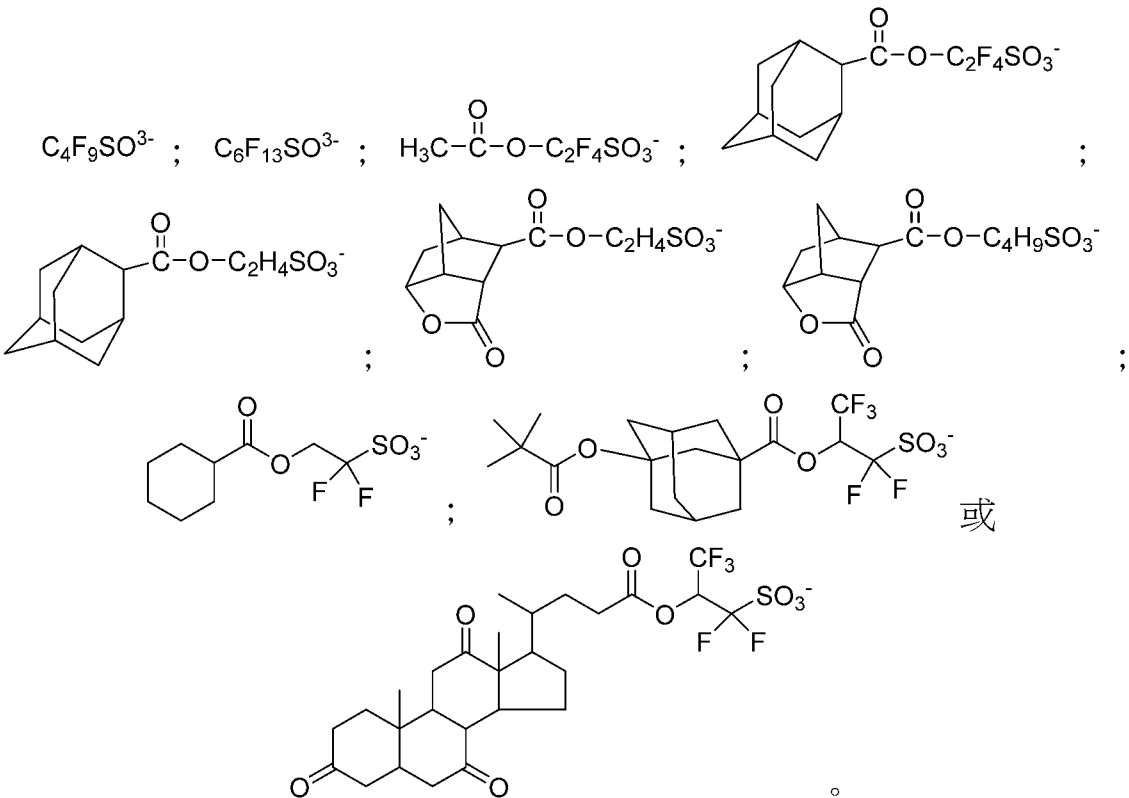
【0068】 在一些實施例中，酸產生劑 320 係光酸產生劑（PAG），該光酸產生劑在曝光於輻射，例如 EUV 輻射或電子束輻射時產生酸。在一些實施例中，光酸產生劑可包括陽離子及陰離子之組合。根據本揭示案之實施例的光酸產生劑之實例包括 α -(三氟甲基磺醯氧基)-雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲醯亞胺（MDT）、N-羥基-萘二甲醯亞胺（DDSN）、苯偶姻甲苯磺酸酯、三級丁基苯基- α -(對甲苯磺醯氧基)乙酸酯及三級丁基- α -(對甲苯磺醯氧基)乙酸酯、三芳基鎢及二芳基碘鎢六氟鎂酸鹽、六氟砷酸鹽、三氟甲磺酸鹽、碘鎢全氟辛烷磺酸鹽、N-樟腦磺醯氧基萘二甲醯亞胺、N-五氟苯基磺醯氧基萘二甲醯亞胺、離子碘鎢磺酸鹽（諸如二芳基碘鎢（烷基或芳基）磺酸鹽及雙-(二-三級丁

基苯基)碘鎗茨基磺酸鹽)、全氟烷烴磺酸鹽(諸如全氟戊磺酸鹽、全氟辛磺酸鹽、全氟甲磺酸鹽)、芳基(例如苯基或苄基)三氟甲磺酸鹽(諸如三苯基鎂三氟甲磺酸鹽或雙-三級丁基苯基)碘鎗三氟甲磺酸鹽)、五倍子酚衍生物(例如五倍子酚的三甲磺酸鹽)、羥基醯亞胺的三氟甲磺酸酯、 α,α' -雙-磺醯基-重氮甲烷、硝基取代的苄醇的磺酸酯、萘醌-4-二疊氮化物、烷基二磺或類似者。

【0069】 在一些實施例中，陽離子選自由以下組成之群：

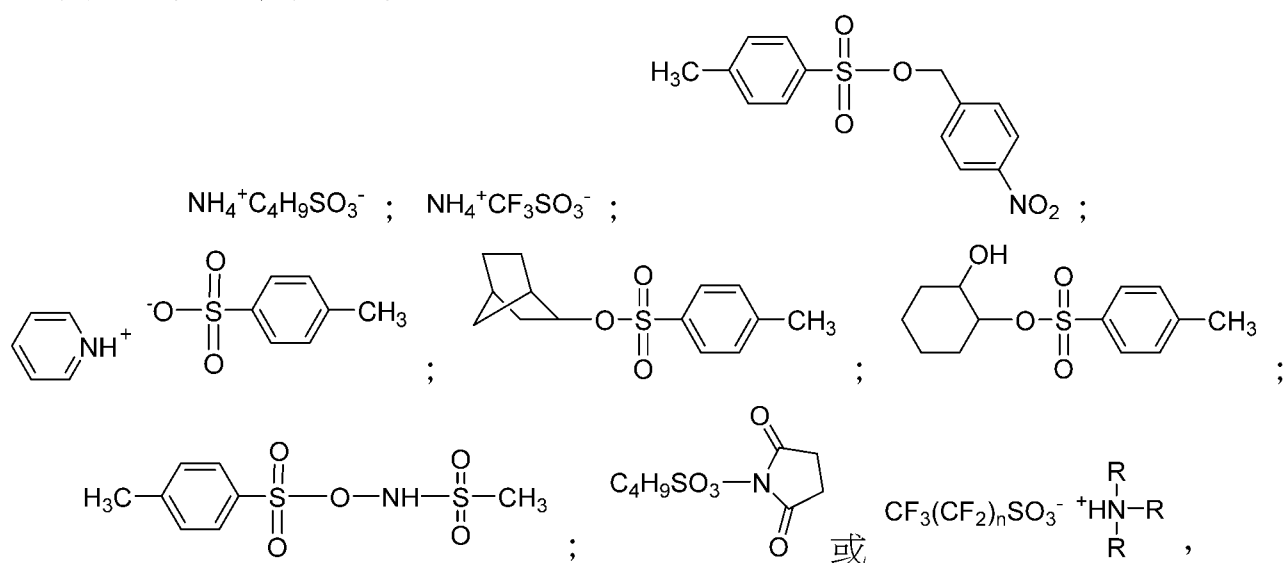


【0070】 在一些實施例中，陰離子選自由以下組成之群：



【0071】 在一些實施例中，酸產生劑 320 係在加熱時產生

酸的熱酸產生劑 (TAG)。在一些實施例中，熱酸產生劑選自由以下組成之群：



其中：

R 為 H 或烷基；且

n 為 1 至 6 之整數。

【0072】 在一些實施例中，基於塗覆組合物之總重量，酸產生劑 320 之濃度在約 1 wt. % 至約 20 wt. % 範圍內。在其他實施例中，基於塗覆組合物之總重量，酸產生劑 320 之濃度在約 10 wt. % 至約 15 wt. % 範圍內。在酸產生劑 320 之濃度低於所揭露之範圍時，可能不會產生足夠的酸來改進線寬粗糙度及減少浮渣。在酸產生劑 320 之濃度大於所揭露之範圍時，可能不存在顯著改進或線寬粗糙度及浮渣可能會增加。

【0073】 淬滅劑 330 分散於塗覆層 210 內。淬滅劑 330 中和由輻射操作及後續曝光後烘烤操作產生的過量的酸，因此抑制產生的酸在塗覆層 210 內之擴散。淬滅劑 330 改進抗蝕劑圖案組態以及光阻劑隨時間之穩定性。在一些實

R 係烷基、雜烷基、環烷基或雜環烷基；

X 係羧氧基 ($-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$)；

Y 係直鏈、支鏈或環伸烷基或伸芳基；

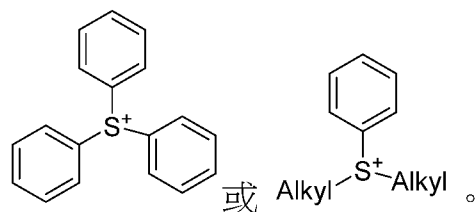
R_f 係含氟原子的烴基；並且

M₁[⊕] 表示有機陽離子或金屬陽離子。

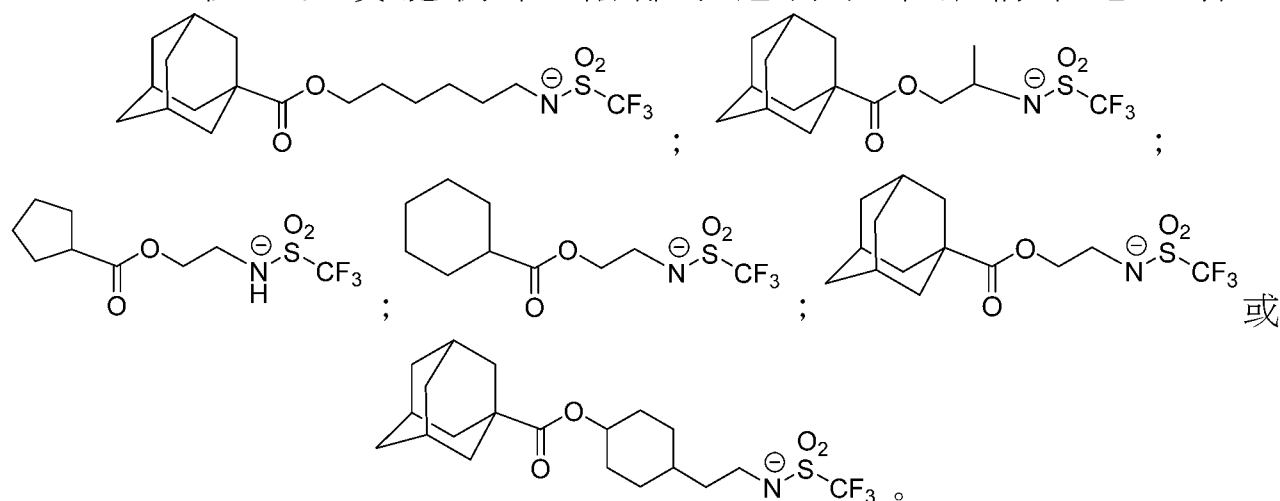
【0075】 在一些實施例中，R 選自環戊基、環己基、環庚基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基、2-側氧基環戊基、2-側氧基環己基、2-環戊基-2-側氧基乙基、2-環己基-2-側氧基乙基、2-(4-甲基環己基)-2-側氧基乙基及4-側氧基金剛烷基。

【0076】 在一些實施例中，R_f 係三氟甲基。

【0077】 在一些實施例中，陽離子選自以下結構中之一者：



【0078】 在一些實施例中，陰離子選自以下結構中之一者：



【0079】 在一些實施例中，基於塗覆組合物之總重量，淬滅劑 330 之濃度在約 1 wt. % 至約 20 wt. % 範圍內。在其

他實施例中，基於塗覆組合物之總重量，淬滅劑 330 之濃度在約 10 wt. % 至約 15 wt. % 範圍內。在淬滅劑 330 之濃度低於所揭露之範圍時，可能不存在足夠的鹼來改進線寬粗糙度及減少浮渣。在淬滅劑 330 之濃度大於所揭露之範圍時，可能不存在顯著改進或可能減少線寬粗糙度及減少浮渣。

【0080】 在一些實施例中，塗覆層 210 之厚度可在約 2 nm 至約 1 μm 範圍內。在一些實施例中，塗覆層 210 之厚度在約 5 nm 至約 500 nm 範圍內，且在其他實施例中，塗覆層 210 之厚度在約 10 nm 至約 200 nm 範圍內。小於所揭露之範圍的塗層厚度可能不足以提供足夠的光阻劑黏附及抗反射性能。大於所揭露之範圍的塗層厚度可能不必要地厚且可能不會提供抗蝕劑層黏附及浮渣減少之進一步改進。

【0081】 為了形成塗覆層 210，將包括可切換聚合物 302、酸產生劑 320 及淬滅劑 330 之塗覆層 210 的個別組分置於溶劑中，且隨後將所得塗覆組合物例如藉由旋塗或藉由 CVD、PVD 或 ALD 施加至基板 202 之頂表面上。溶劑可為用於溶解可切換聚合物 302 及所選塗覆組分，諸如酸產生劑 320 及淬滅劑 330 的任何合適的溶劑。在一些實施例中，溶劑為選自以下中之一或多者：丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA)、丙二醇單甲醚 (PGME)、1-乙氧基-2-丙醇 (PGE)、γ-丁內酯 (GBL)、環己酮 (CHN)、乳酸乙酯 (EL)、甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、丙酮、二甲基甲醯胺

(DMF)、異丙醇(IPA)、四氫呋喃(THF)、甲基異丁基醇(MIBC)、乙酸正丁酯(nBA)及2-庚酮(MAK)。

【0082】 在一些實施例中，塗覆層 210 可包括沿著塗覆層 210 之頂表面的漂浮區域 210a。在一些實施例中，漂浮區域 210a 可包括酸不穩定基團 312 及漂浮基團 316 (若存在)。漂浮區域 210a 係由於酸不穩定基團 312 及漂浮基團 316 在例如藉由旋塗施加塗覆層 210 時移動至塗覆層 210 之頂部而形成的。這種運動引發是因為氟原子的添加導致酸不穩定基團 312 及漂浮基團 316 具有高表面能。這種高表面能與塗覆層 210 內之氟原子與其他原子之間的低相互作用相結合，同時引發酸不穩定基團 312 及漂浮基團 316 向塗覆層 210 之頂表面移動。

【0083】 在形成漂浮區域 210a 之實施例中，漂浮區域 210a 將具有比塗覆層 210 之其餘部分更高濃度的酸不穩定基團 312，諸如具有介於約 0.01% 與約 10% 之間，諸如約 2% 的濃度，而塗覆層 210 之其餘部分(漂浮區域 210a 之外)將具有不大於約 5% 的酸不穩定基團 312 的濃度。在一些實施例中，漂浮區域 210a 將具有介於約 10 Å 與約 1000 Å 之間，諸如約 100 Å 的厚度 T1。然而，這些尺寸及濃度可變化且意欲僅為說明性的，並且任何益處均可自不同於本文所列那些濃度的合適濃度中獲得。

【0084】 參考第 1 圖及第 2B 圖，根據一些實施例，方法 100 進行至操作 104，在操作 104 中在塗覆層 210 發生交聯以形成交聯塗覆層 212。第 2B 圖係根據一些實施例

的在形成交聯塗覆層 212 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。

【0085】 在一些實施例中，進行第一烘烤製程 214 以自塗覆層 210 移除殘留溶劑且引起交聯基團 314 發生交聯，從而形成交聯塗覆層 212。在一些實施例中，交聯塗覆層 212 包括沿著交聯塗覆層 212 之頂表面的交聯漂浮區域 212a。第一烘烤製程 214 係在足以引起交聯基團 314 彼此反應且將個別聚合物 301 鍵結成聚合物網絡；但不會引起酸不穩定基團 312 分解的溫度下進行一段時間。在一些實施例中，烘烤或加熱製程 214 係在約 40°C 至約 300°C 範圍內之溫度下進行。在某些實施例中，第一烘烤製程 214 係在約 80°C 至約 200°C 之溫度下進行約 20 秒至約 3 分鐘。在其他實施例中，烘烤製程 214 係在約 100°C 至約 250°C 指溫度下進行約 10 秒至約 2 分鐘。

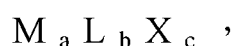
【0086】 參考第 1 圖及第 2C 圖，根據一些實施例，該方法進行至操作 106，在操作 106 中在交聯塗覆層 212 上方形成光阻劑層 220。第 2C 圖係根據一些實施例的在交聯塗覆層 212 上方形成光阻劑層 220 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。

【0087】 光阻劑層 220 係藉由曝光於輻射而圖案化的光敏層。通常，受入射輻射照射之光阻劑區域的化學性質以取決於所用光阻劑類型之方式變化。光阻劑層 220 包括正型抗蝕劑或負型抗蝕劑。正型抗蝕劑係指當曝光於輻射（諸如 UV 光）時變得可溶於顯影劑，而未曝光（或曝光較少）的光

阻劑區域不溶於顯影劑的光阻劑材料。另一方面，負型抗蝕劑係指當曝光於輻射時變得不溶於顯影劑，而未曝光(或曝光較少)的光阻劑區域可溶於顯影劑的光阻劑材料。在曝光於輻射時變得不溶的負型抗蝕劑區域可能由於曝光於輻射引起的交聯反應而變得不溶。

【0088】 在一些實施例中，光阻劑層 220 包括高靈敏度光阻劑組合物。在一些實施例中，高靈敏度光阻劑組合物包括對 EUV 輻射具有高吸收的金屬。

【0089】 在一些實施例中，光阻劑層 220 可包括有機金屬化合物，該有機金屬化合物包括與多個有機配位體配位的金屬核。在一些實施例中且如第 4A 圖中所示，有機金屬化合物具有下式：



其中：

M 係錫(Sn)、鉍(Bi)、銻(Sb)、銦(In)、碲(Te)、鈦(Ti)、鋯(Zr)、鈦(Hf)、釩(V)、鈷(Co)、鉬(Mo)、鎢(W)、鋁(Al)、砷(As)、釔(Y)、鏷(La)、鈾(Ce)或鐳(Lu)中之至少一者；

L 獨立地為經取代或未經取代的烷基、烯基、環烷基、環雜烷基、芳烷基、芳基或雜芳基；

X 獨立地為可水解的配位體；並且

$1 \leq a \leq 2$ 、 $b \geq 1$ 、 $c \geq 1$ 及 $b + c \leq 5$ 。

【0090】 在一些實施例中，M 選自由以下組成之群：Sn、Bi、Sb、In、Te 及其組合。在一些實施例中，L 係 C3-C6

烷基、烯基。在一些實施例中，L 選自由以下組成之群：丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、異戊基、二級戊基、三級戊基、己基、異己基、二級己基、三級己基及其組合。在一些實施例中，L 經氟化，使得烷基或烯基經一或多個氟基取代。

【0091】 在一些實施例中，X 係容易與第二化合物反應以產生 -OH 之任何部分，諸如選自由胺組成之群的部分，包括二烷基基單烷基基；烷氧基；羧酸酯、鹵素及磺酸酯。在一些實施例中，磺酸酯基經一或多個胺基團取代。在一些實施例中，鹵化物係選自由 F、Cl、Br 及 I 組成之組中的一或多者。在一些實施例中，磺酸酯基包括經取代或未經取代的 C1-C3 基團。

【0092】 在一些實施例中，第二化合物係胺、硼烷、磷或水中之至少一者。在一些實施例中，胺具有式 $N_p H_n X_m$ ，其中 $0 \leq n \leq 3$ ， $0 \leq m \leq 3$ ，當 p 為 1 時 $n + m = 3$ ，且當 p 為 2 時 $n + m = 4$ ，並且各 X 獨立地為選自由 F、Cl、Br 及 I 組成之群的鹵素。在一些實施例中，硼烷具有式 $B_p H_n X_m$ ，其中 $0 \leq n \leq 3$ ， $0 \leq m \leq 3$ ，當 p 為 1 時 $n + m = 3$ ，且當 p 為 2 時 $n + m = 4$ ，並且各 X 獨立地為選自由 F、Cl、Br 及 I 組成之群的鹵素。在一些實施例中，磷具有式 $P_p H_n X_m$ ，其中 $0 \leq n \leq 3$ ， $0 \leq m \leq 3$ ，當 p 為 1 時 $n + m = 3$ ，或當 p 為 2 時 $n + m = 4$ ，並且各 X 獨立地為選自由 F、Cl、Br 及 I 組成之群的鹵素。

【0093】 在一些實施例中，第二化合物係水、氨或肼。水、

氨或胍與有機金屬化合物之反應產物可形成氫鍵，該等氫鍵增加反應產物之沸點且防止金屬光阻劑材料的發射，從而防止金屬污染。氫鍵亦可有助於防止水分對光阻劑層質量之影響。

【0094】 第 4 B 圖示出了有機金屬化合物 4 0 2 與水之間的反應。如第 4 B 圖中所示，在水存在下，有機金屬化合物 4 0 2 被水解，即羥基置換可水解配位體且鍵結至核心 M 上，得到含羥基化合物 4 0 4。超過一種含羥基化合物 4 0 4 可進行縮合反應以形成有機金屬聚合物 4 0 6。應注意，儘管有機金屬聚合物 4 0 6 包括三種有機金屬化合物 4 0 2，但亦設想具有更少或更多有機金屬化合物 4 0 2 之有機金屬聚合物。

【0095】 在一些實施例中，有機金屬化合物包括二級己基參(二甲胺基)錫、三級己基參(二甲胺基)錫、異己基參(二甲胺基)錫、正己基參(二甲胺基)錫、二級戊基參(二甲胺基)錫、三級戊基參(二甲胺基)錫、異戊基參(二甲胺基)錫、正戊基參(二甲胺基)錫、二級丁基參(二甲胺基)錫、三級丁基參(二甲胺基)錫、異丁基參(二甲胺基)錫、正丁基參(二甲胺基)錫、二級丁基參(二甲胺基)錫、異丙基(參)二甲胺基錫、正丙基參(二乙胺基)錫，以及類似的烷基(參)(三級丁氧基)錫化合物，包括二級己基參(三級丁氧基)錫、三級己基參(三級丁氧基)錫、異己基參(三級丁氧基)錫、正己基參(三級丁氧基)錫、二級戊基參(三級丁氧基)錫、三級戊基參(三級丁氧基)錫、異戊基參(三級丁氧基)錫、

交聯塗覆層 212 中之可切換聚合物 302 的酸不穩定基團 312 的裂解。在一些實施例中，曝光前烘烤製程可在約 40°C 至約 140°C 之溫度下進行 10 秒至 5 分鐘。在一些實施例中，將光阻劑層 220 及交聯塗覆層 212 在約 60°C 至約 120°C 之溫度加熱 20 秒至 3 分鐘。

【0099】 參考第 1 圖及第 2D 圖，根據一些實施例，方法 100 進行至操作 108，在操作 108 中將光阻劑層 220 及交聯塗覆層 212 曝光於輻射 230。第 2D 圖係根據一些實施例的在將光阻劑層 220 及交聯塗覆層 212 曝光於輻射 230 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。

【0100】 將光阻劑層 220 及交聯塗覆層 212 通過光罩 240 曝光於來自光源的輻射 230。基於待製造的 IC 之規格，光罩 240 具有為 IC 設計的預先界定的圖案。光罩 240 之圖案對應於構成待製造的 IC 裝置之各種元件的材料的圖案。舉例而言，IC 設計佈局之一部分包括各種 IC 特徵，諸如待形成於基板 202 中之主動區、閘電極、源極及汲極、層間互連的金屬線或通孔，以及用於焊墊之開口。

【0101】 在一些實施例中，光罩 240 包括第一區 242 及第二區 244。在第一區 242 中，輻射 230 被光罩 240 阻擋而到達光阻劑層 220 及交聯塗覆層 212，而在第二區 244 中，輻射 230 未被光罩 240 阻擋且可穿過光罩 240 到達光阻劑層 220 及交聯塗覆層 212。因此，光罩 240 用於形成光阻層之曝光區 220e 及未曝光區 220u，以及交聯塗覆層 212 之曝光區 212e 及未曝光區 212u。在一些實施例

中，曝光於輻射 230 係藉由將塗有光阻劑的基板 202 置放於光蝕刻工具中來進行。光蝕刻工具包括光罩 240、光學器件、提供用於曝光之輻射 230 的曝光輻射源，以及用於在輻射 230 下支撐及移動基板 202 的可移動平台。

【0102】 在一些實施例中，輻射 230 係 EUV 輻射(例如 13.5 nm)。替代地，在一些實施例中，輻射 230 係 DUV 輻射(例如 248 nm KrF 準分子雷射或 193 nm ArF 準分子雷射)、X 射線輻射、電子束輻射、離子束輻射或其他合適的輻射。在一些實施例中，操作 108 係在液體中(浸漬微影)或在用於 EUV 蝕刻術及電子束蝕刻術的真空中進行。

【0103】 在一些實施例中，光阻劑層 220 的被輻射 230 照射的曝光區 220e 發生進一步的縮合反應以形成金屬簇，而未被輻射 230 照射的未曝光區 220u 不發生縮合反應。光阻劑層 220 之曝光區 220e 可構成潛在圖案。由於金屬簇實質上不溶於後續顯影製程中所用的顯影劑，因此光阻劑層 220 的被輻射 230 照射的曝光區 220e 實質上不溶於顯影劑。未被輻射 230 照射的未曝光區 220u 不發生縮合反應且可溶於顯影劑。溶解度之差異允許在顯影製程中顯影潛在圖案。

【0104】 第 5 圖示出了在一些實施例中有機金屬化合物由於曝光於輻射 230 而發生的反應。由於曝光於輻射 230，配位體 L 自有機金屬化合物之金屬核 M^+ 裂解，且兩個或更多個有機金屬化合物核彼此鍵結以形成金屬氧化物簇。

【0105】 在輻射時，交聯塗覆層 212 之曝光區 212e 中的酸產生劑 320，諸如 PAG 或 TAG 吸收能量以產生酸。在曝光於輻射 230 期間產生的酸自交聯塗覆層 212 中之交聯可切換聚合物裂解酸不穩定基團 (acid labile group, ALG)，從而在曝光區 212e 中形成反應性官能基，諸如 -COOH 或 -OH。交聯塗覆層 212 中之反應性官能基隨後與水解的有機金屬化合物 (M-OH) 中之羥基 (OH) 反應。在光阻劑層 220 與交聯塗覆層 212 之間形成的所得共價鍵有助於增強崩潰窗口、LWR 且微調抗蝕劑輪廓形狀。

【0106】 第 6A 圖示出了根據本揭示案之實施例的酸不穩定基團 (acid labile group, ALG) 312 的脫保護反應。當交聯塗覆層 212 曝光於輻射 230 時，酸產生劑 320 產生裂解酸不穩定基團 (acid labile group, ALG) 312 之酸 (H^+)，且在聚合物側鏈上產生羧基 (-COOH) 或羥基 (-OH)。

【0107】 第 6B 圖示出了 ALG 裂解的交聯可切換聚合物與水解的有機金屬化合物 (M-OH) 之間的縮合反應。

【0108】 接著，對光阻劑層 220 進行曝光後烘烤 (post-exposure baking, PEB)。在一些實施例中，將光阻劑層 220 在約 $50^{\circ}C$ 至約 $250^{\circ}C$ 之溫度下加熱約 20 秒至約 300 秒。在一些實施例中，曝光後烘烤係在約 $100^{\circ}C$ 至約 $230^{\circ}C$ 範圍內之溫度下，以及其他實施例中在約 $150^{\circ}C$ 至約 $200^{\circ}C$ 範圍內之溫度下進行。在 PEB 操作期間，在交聯塗覆層 212 之曝光區 212e 中產生更多

的酸。產生的酸促進 A L G 的脫保護反應及交聯塗覆層 212 與光阻劑層 220 之間的縮合反應。

【0109】 參考第 1 圖及第 2E 圖，根據一些實施例，方法 100 進行至操作 110，在操作 110 中顯影光阻劑層 220 及交聯塗覆層 212 以形成圖案化的光阻劑層 220p 及圖案化的交聯塗覆層 212p。第 2E 圖係根據一些實施例的在顯影光阻劑層 220 及交聯塗覆層 212 以形成圖案化的光阻劑層 220p 及圖案化的交聯塗覆層 212p 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。

【0110】 在一些實施例中，藉由將基於溶劑的顯影劑施加至光阻劑層 220 來顯影光阻劑層 220。在一些實施例中，光阻劑層 220 之曝光區 220e 由於曝光於輻射而經歷金屬簇形成反應，且光阻劑層 220 之未曝光區 220u 被在光阻劑層 220 中形成開口 250 之圖案的顯影劑移除以暴露基板 202。在一些實施例中，在顯影操作期間移除位於光阻劑層 220 之未曝光區 220u 下方的交聯塗覆層 212。

【0111】 在一些實施例中，抗蝕劑顯影劑包括溶劑及酸或鹼。在一些實施例中，基於抗蝕劑顯影劑之總重量，溶劑之濃度為約 60 wt. % 至約 99 wt. %。基於抗蝕劑顯影劑之總重量，酸或鹼之濃度為約 0.001 wt. % 至約 20 wt. %。在某些實施例中，基於顯影劑之總重量，顯影劑中之酸或鹼之濃度為約 0.01 wt. % 至約 15 wt. %。

【0112】 在一些實施例中，使用旋塗製程將顯影劑施加至光阻劑層 220。在旋塗製程中，顯影劑自光阻劑層 220 上方

施加至光阻劑層 220，同時旋轉塗有光阻劑的基板 202。在一些實施例中，顯影劑以介於約 5 ml/min 與約 800 ml/min 之間的速率供應，而塗有光阻劑的基板 202 以介於約 100 rpm 與約 2000 rpm 之間的速度旋轉。在一些實施例中，顯影劑處於約 10°C 與約 80°C 之間的溫度下。在一些實施例中，顯影操作持續約 30 秒至約 10 分鐘。

【0113】 在一些實施例中，顯影劑包括有機溶劑。有機溶劑可為任何合適的溶劑。在一些實施例中，溶劑為選自以下中之一或多者：丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單甲醚(PGME)、1-乙氧基-2-丙醇(PGEE)、 γ -丁內酯(GBL)、環己酮(CHN)、乳酸乙酯(EL)、甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、4-甲基-2-戊醇、丙酮、甲基乙基酮、二甲基甲醯胺(DMF)、異丙醇(IPA)、四氫呋喃(THF)、甲基異丁基甲醇(MIBC)、乙酸正丁酯(nBA)、2-庚酮(MAK)及二噁烷。

【0114】 儘管旋塗操作係一種用於在曝光後顯影光阻劑層 220 的合適的方法，但其意欲為說明性的而不意欲限制實施例。相反，可替代地使用任何合適的顯影操作，包括浸漬製程、攪煉製程及噴塗方法。所有此類顯影操作均包括在實施例之範圍內。

【0115】 在一些實施例中，將乾式顯影劑施加至光阻劑層 220。在一些實施例中，乾式顯影劑係電漿或化學蒸氣，並且乾式顯影操作係電漿蝕刻或化學蝕刻操作。乾式顯影使用與組成、交聯程度及薄膜密度相關的差異來選擇性地

移除抗蝕劑之所需部分。在一些實施例中，乾式顯影製程使用溫和的電漿(高壓、低功率)或加熱真空腔室中之熱製程，同時流動乾式顯影化學物質，諸如 BCl_3 、 BF_3 或呈蒸氣狀態的其他路易斯酸。在一些實施例中， BCl_3 移除未曝光的材料，留下曝光薄膜之圖案，該圖案藉由基於電漿的蝕刻製程轉移至下層中。

【0116】 在一些實施例中，乾式顯影包括電漿製程，包括變壓器耦合電漿(transformer coupled plasma, TCP)、感應耦合電漿(inductively coupled plasma, ICP)或電容耦合電漿(capacitively coupled plasma, CCP)。在一些實施例中，電漿製程係在約 5 毫托至約 20 毫托範圍內的壓力、約 250 W 至約 1000 W 之功率水準、約 0°C 至約 300°C 範圍內之溫度下，以及約 100 sccm 至約 1000 sccm 之流動速率下進行約 1 秒至約 3000 秒。

【0117】 在一些實施例中，光阻劑係負型抗蝕劑，且藉由顯影操作移除光阻劑層 220 之未曝光區 220u。在其他實施例中，光阻劑係正型抗蝕劑，且藉由顯影操作移除光阻劑層 220 之曝光區 220e。

【0118】 參考第 1 圖及第 2F 圖，根據一些實施例，方法 100 進行至操作 112，在操作 112 中使用圖案化的光阻劑層 220p 及圖案化的交聯塗覆層 212p 作為蝕刻遮罩來蝕刻基板 202。第 2F 圖係根據一些實施例的在使用圖案化的光阻劑層 220p 及圖案化的交聯塗覆層 212p 作為蝕刻遮罩來蝕刻基板 202 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。

【0119】 如第 2 F 圖中所示，使用圖案化的光阻劑層 220 P 作為蝕刻遮罩來圖案化基板 202 以在基板 202 中形成凹部 260。

【0120】 可進行蝕刻製程以將圖案化光阻劑層 220 p 中之圖案轉移至基板 202。在一些實施例中，儘管可採用任何合適的蝕刻製程，但所採用的蝕刻製程係諸如乾蝕刻之非等向性蝕刻。在一些實施例中，乾蝕刻係活性離子蝕刻 (reactive ion etch, RIE) 或電漿蝕刻。在一些實施例中，乾蝕刻係藉由含氟氣體 (例如 CF_4 、 SF_6 、 CH_2F_2 、 CHF_3 及 / 或 C_2F_6)、含氯氣體 (例如 Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4 及 / 或 BCl_3)、含溴氣體 (例如 HBr 及 / 或 CHBr_3)、含氧氣體、含碘氣體、其他合適的氣體及 / 或電漿，或其組合來實現。在一些實施例中，執行氧電漿以蝕刻基板 202。在一些實施例中，非等向性蝕刻係在約 250°C 至 450°C 之溫度下進行約 20 秒至約 300 秒之持續時間。

【0121】 若在蝕刻製程中未被完全消耗，則在形成凹部 260 之後，例如藉由電漿灰化或濕剝離移除圖案化的光阻劑層 220 p 及圖案化的交聯塗覆層 212 p。

【0122】 第 7 圖為示出根據本揭示案之一些實施例的用於形成半導體裝置 200 之方法 700 的流程圖。第 8 A 圖至第 8 E 圖係根據本揭示案之一些實施例的處於各個製造階段的半導體裝置 200 的橫截面圖。參考如第 8 A 圖至第 8 E 圖中所示的半導體裝置 200 的橫截面圖描述方法 700 之中間步驟。與其中塗覆層 210 形成為光阻劑層下方之底層的

方法 100 不同，在方法 700 中，塗覆層 210 形成為光阻劑層 220 上方的頂塗覆層。除非另有說明，否則這些實施例中之元件的材料及形成方法與其相似的元件基本相同，該等元件由在第 2A 圖至第 2F 圖中所示的實施例中的相似元件符號指示。因此，在第 2A 圖至第 2F 圖中所示的實施例的論述中發現有關第 8A 圖至第 8E 圖中所示的形成製程及元件材料的詳細信息。

【0123】 參考第 7 圖及第 8A 圖，根據一些實施例，方法 700 包括操作 702，在操作 702 中在基板 202 上方形成光阻劑層 220。第 8A 圖係根據一些實施例的在基板 202 上方形成光阻劑層 220 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。在一些實施例中，光阻劑層 220 包括有機金屬化合物且係藉由第 2C 圖中的上述製造製程形成的。

【0124】 參考第 7 圖及第 8B 圖，根據一些實施例，方法 700 進行至操作 704，在操作 704 中在光阻劑層 220 上方形成塗覆層 210。第 8B 圖係根據一些實施例的在光阻劑層 220 上方形成塗覆層 210 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。在一些實施例中，塗覆層 210 包括可切換聚合物 302、酸產生劑 320 及淬滅劑 330，並且係藉由第 2A 圖中的上述製造製程形成的。

【0125】 參考第 7 圖及第 8C 圖，根據一些實施例，方法 700 進行至操作 706，在操作 706 中加熱塗覆層 210 以形成交聯塗覆層 212。第 8C 圖係根據一些實施例的在形成交聯塗覆層 212 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。在

一些實施例中，交聯塗覆層 212 係藉由第 2B 圖中的上述製造製程形成的。

【0126】 參考第 7 圖及第 8D 圖，根據一些實施例，方法 700 進行至操作 708，在操作 708 中將交聯塗覆層 212 及光阻劑層 220 曝光於輻射 230 以在交聯塗覆層 212 中形成曝光區 212e 及未曝光區 212u，以及在光阻劑層 220 中形成曝光區 220e 及未曝光區 220u。第 8D 圖係根據一些實施例的在將交聯塗覆層 212 及光阻劑層 220 曝光於輻射 230 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。在一些實施例中，將交聯塗覆層 212 及光阻劑層 220 曝光於輻射 230 係藉由第 2D 圖中的上述製造製程進行的。

【0127】 在輻射時，交聯塗覆層 212 之曝光區 212e 中的酸產生劑 320，諸如 PAG 或 TAG 吸收能量以產生酸。在曝光於輻射 230 期間產生的酸自交聯塗覆層 212 中之交聯可切換聚合物裂解酸不穩定基團 (acid labile group, ALG)，從而在曝光區 212e 中形成反應性官能基，諸如 -COOH 或 -OH。交聯塗覆層 212 中之反應性官能基隨後與水解的有機金屬化合物 (M-OH) 中之羥基 (OH) 反應。在光阻劑層 220 與交聯塗覆層 212 之間形成的所得共價鍵有助於增強崩潰窗口、降低 LWR 且微調抗蝕劑輪廓形狀。

【0128】 參考第 7 圖及第 8E 圖，根據一些實施例，方法 700 進行至操作 710，在操作 710 中顯影交聯塗覆層 212 及光阻劑層 220 以形成圖案化的交聯塗覆層 212p 及圖案化的光阻劑層 220p。第 8E 圖係根據一些實施例的在顯影

交聯塗覆層 212 及光阻劑層 220 以形成圖案化的交聯塗覆層 212p 及圖案化的光阻劑層 220p 之後的半導體裝置 200 的橫截面圖。在一些實施例中，藉由第 2E 圖中的上述製造製程顯影交聯塗覆層 212 及光阻劑層 220。

【0129】 參考第 7 圖，根據一些實施例，方法 700 進行至操作 712，在操作 712 中使用圖案化的交聯塗覆層 212p 及圖案化的光阻劑層 220p 蝕刻基板 202。在一些實施例中，藉由第 2F 圖中的上述製造製程蝕刻基板 202 以得到如第 2F 圖中所示的蝕刻的基板。

【0130】 本說明書之一個態樣係關於一種用於形成半導體裝置的方法。該方法包括在基板上形成塗覆層之步驟，塗覆層包括可切換聚合物及酸產生劑。可切換聚合物包括聚合物主鏈及連接至聚合物主鏈的側基。側基包括酸不穩定基團及交聯基團。該方法進一步包括進行烘烤製程，以使交聯基團發生交聯反應，從而形成交聯塗覆層之步驟。該方法進一步包括將光阻劑層沉積至交聯塗覆層上之步驟。該方法進一步包括將光阻劑層及交聯塗覆層選擇性地曝光於圖案化輻射之步驟。該方法進一步包括顯影選擇性曝光的光阻劑層及交聯塗覆層，以在光阻劑層及交聯塗覆層上形成開口的圖案之步驟。

【0131】 在一些實施例中，酸產生劑包含光酸產生劑或熱酸產生劑。在一些實施例中，烘烤製程係在引起交聯基團交聯但不引起酸不穩定基團裂解之溫度下進行。在一些實施例中，溫度在 80°C 至 200°C 範圍內。在一些實施例中，

光阻劑層包含有機金屬化合物。在一些實施例中，塗覆層進一步包含淬滅劑。在一些實施例中，可切換聚合物包含 10 - 70 wt.% 的酸不穩定基團及 30 - 70 wt.% 的交聯基團。在一些實施例中，可切換聚合物進一步包含連接至聚合物主鏈之多個懸垂漂浮基團。在一些實施例中，此方法進一步包括移除由這些開口暴露的基板的多個部分。

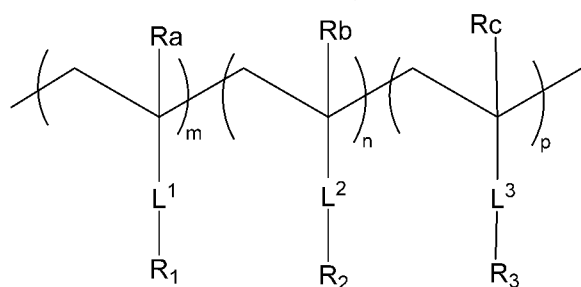
【0132】 本說明書之另一態樣係關於一種用於形成半導體裝置的方法。該方法包括將包含有機金屬化合物之光阻劑層沉積至基板上之步驟。該方法進一步包括在光阻劑層上形成塗覆層之步驟。塗覆層包括可切換聚合物、酸產生劑及淬滅劑。可切換聚合物包括聚合物主鏈及連接至聚合物主鏈的懸垂酸不穩定基團及交聯基團。該方法進一步包括在交聯基團之交聯溫度下加熱塗覆層，以形成交聯塗覆層之步驟。該方法進一步包括將光阻劑層及交聯塗覆層選擇性地曝光於圖案化輻射之步驟。該方法進一步包括顯影選擇性曝光的光阻劑層及交聯塗覆層，以形成圖案化的交聯塗覆層及圖案化的光阻劑層之步驟。

【0133】 在一些實施例中，圖案化輻射係極紫外或電子束輻射，圖案化輻射使酸產生劑產生酸，酸引起酸不穩定基團之裂解。在一些實施例中，此方法進一步包括使用圖案化的交聯塗覆層及圖案化的光阻劑層作為蝕刻遮罩來蝕刻基板。

【0134】 本說明書之又另一態樣係關於一種用於形成半導體裝置的方法。該方法包括將塗覆組合物施加至基板上以

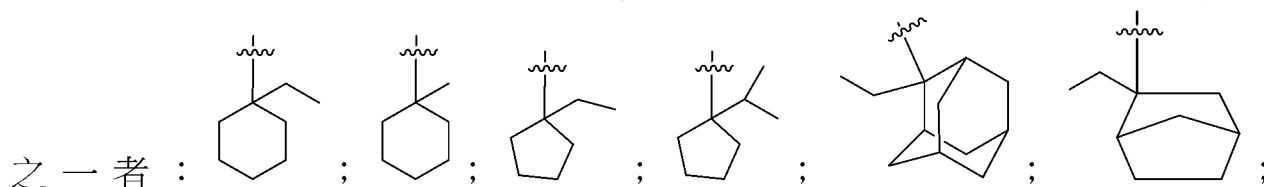
形成塗覆層之步驟。塗覆組合物包括可切換聚合物、酸產生劑及溶劑，該可切換聚合物具有聚合物主鏈及包括連接至聚合物主鏈之一或多個酸不穩定基團、一或多個交聯基團及一或多個任選的漂浮基團的側基。該方法進一步包括將基板及塗覆層加熱至一或多個交聯基團反應以交聯可切換聚合物之溫度。該方法進一步包括在交聯塗覆層上形成光阻劑層之步驟。該方法進一步包括透過光罩將光阻劑層及交聯塗覆層曝光於輻射之步驟。該方法進一步包括藉由顯影劑移除光阻劑層及交聯塗覆層之未曝光區域，以形成圖案化的光阻劑層及圖案化的交聯塗覆層之步驟。

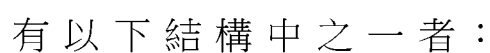
【0135】 在一些實施例中，可切換聚合物具有以下結構(I)：



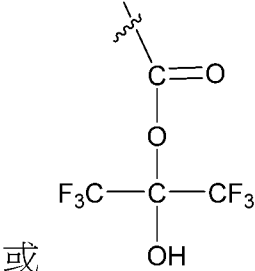
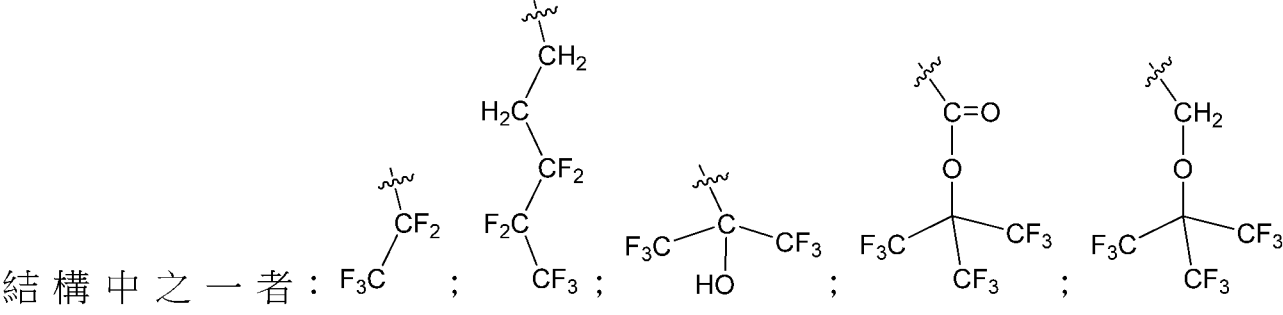
(I)，其中 L^1 、 L^2 及 L^3 在每次

出現時獨立地為直鏈或 C_{1-10} 伸烷基、 C_{1-10} 雜伸烷基、伸芳基、雜伸芳基或雜原子連接子； R_a 、 R_b 及 R_c 在每次出現時獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基或鹵素； R^1 在每次出現時為酸不穩定基團； R^2 在每次出現時為交聯基團； R^3 在每次出現時為漂浮基團； m 及 n 獨立地為 1 或更大之整數；並且 p 為 0 或更大之整數。在一些實施例中， R_a 、 R_b 及 R_c 獨立地為氫或甲基。在一些實施例中， R^1 具有以下結構中

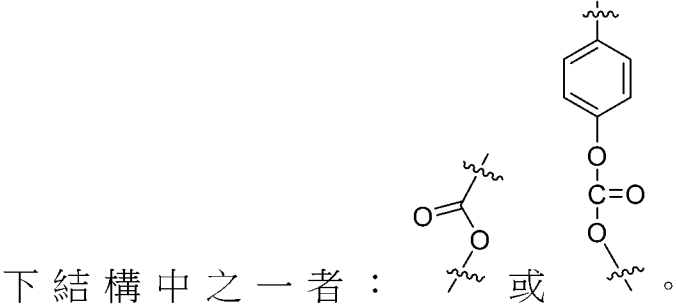




並且 w 為 1 至 6 之整數。在一些實施例中，R³ 具有以下



。在一些實施例中，L¹、L² 及 L³ 獨立地為未經取代或經鹵素取代之飽和 C1-C9 環狀或非環狀基團、-S-、-P-、-P(O₂)-、-C(=O)S-、-C(=O)O-、-O-、-N-、-C(=O)N-、-SO₂O-、-SO₂S-、-SO-、-SO₂-、-C₆H₆-O-、-C₆H₆-O-C(=O)O-、醚基、酮基、酯基或伸苯基。在一些實施例中，L¹、L² 及 L³ 獨立地具有以



【0136】 以上概述了幾個實施例之特徵，以便熟習此項技術者可更好地理解本揭示案之態樣。熟習此項技術者應理解，他們可容易地使用本揭示案作為設計或修改其他製程及結構的基礎，以實現與本文所介紹的實施例相同的目的及/或實現相同的優點。熟習此項技術者亦應認識到，此類等同構造並不脫離本揭示案之精神及範圍，並且在本文中可在

不脫離本揭示案之精神及範圍的情況下對其進行各種更改、替換及更改。

【符號說明】

【0137】

1 0 0 、 7 0 0	:	方 法
1 0 2 、 1 0 4 、 1 0 6 、 1 0 8 、 1 1 0 、 1 1 2 、 7 0 2 、 7 0 4 、 7 0 6 、 7 0 8 、 7 1 0 、 7 1 2	:	操 作
2 0 0	:	半 導 體 裝 置
2 0 2	:	基 板
2 1 0	:	塗 覆 層
2 1 0 a	:	漂 浮 區 域
2 1 2	:	交 聯 塗 覆 層
2 1 2 a	:	交 聯 漂 浮 區 域
2 1 2 e	:	曝 光 區
2 1 2 u	:	未 曝 光 區
2 1 2 p	:	圖 案 化 的 交 聯 塗 覆 層
2 1 4	:	第 一 烘 烤 製 程 、 烘 烤 或 加 熱 製 程 、 烘 烤 製 程
2 2 0	:	光 阻 劑 層
2 2 0 e	:	曝 光 區
2 2 0 u	:	未 曝 光 區
2 2 0 p	:	圖 案 化 的 光 阻 劑 層
2 3 0	:	輻 射

2 4 0	:	光 罩
2 4 2	:	第 一 區
2 4 4	:	第 二 區
2 5 0	:	開 口
2 6 0	:	凹 部
3 0 1	:	聚 合 物
3 0 2	:	可 切 換 聚 合 物
3 1 0	:	聚 合 物 主 鏈
3 1 2	:	酸 不 穩 定 基 團
3 1 4	:	交 聯 基 團
3 1 6	:	漂 浮 基 團
3 2 0	:	酸 產 生 劑
3 3 0	:	淬 滅 劑
4 0 2	:	有 機 金 屬 化 合 物
4 0 4	:	含 羥 基 化 合 物
4 0 6	:	有 機 金 屬 聚 合 物
M	:	核 心
M +	:	金 屬 核
L	:	配 位 體

【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

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種用於形成一半導體裝置的方法，包括：

在一基板上方形形成一塗覆層，該塗覆層包含一可切換聚合物及一酸產生劑，該可切換聚合物包含一聚合物主鏈及連接至該聚合物主鏈之多個側基，其中該些側基包括多個酸不穩定基團及多個交聯基團；

進行一烘烤製程，以使該些交聯基團發生一交聯反應，從而形成一交聯塗覆層；

將一光阻劑層沉積至該交聯塗覆層上方；

將該光阻劑層及該交聯塗覆層選擇性地曝光於一圖案化輻射；以及

顯影該選擇性曝光的光阻劑層及該交聯塗覆層，以在該光阻劑層及該交聯塗覆層中形成多個開口的一圖案。

【請求項 2】如請求項 1 所述之用於形成該半導體裝置的方法，其中該可切換聚合物進一步包含連接至該聚合物主鏈之多個懸垂漂浮基團。

【請求項 3】一種用於形成一半導體裝置的方法，包括：

將包含一有機金屬化合物之一光阻劑層沉積至一基板上

方；

在該光阻劑層上方方形形成一塗覆層，該塗覆層包含一可切換聚合物、一酸產生劑及一淬滅劑，該可切換聚合物包含一聚合物主鏈以及連接至該聚合物主鏈之多個懸垂酸不穩

定基團及多個交聯基團；

在該些交聯基團之一交聯溫度下加熱該塗覆層，以形成一交聯塗覆層；

將該光阻劑層及該交聯塗覆層選擇性地曝光於一圖案化輻射；以及

顯影該選擇性曝光的光阻劑層及該交聯塗覆層，以形成一圖案化的交聯塗覆層及一圖案化的光阻劑層。

【請求項 4】一種用於形成一半導體裝置的方法，包括：

將一塗覆組合物施加至一基板上以形成一塗覆層，該塗覆組合物包含一可切換聚合物、一酸產生劑及一溶劑，該可切換聚合物具有一聚合物主鏈及包括連接至該聚合物主鏈之一或多個酸不穩定基團、一或多個交聯基團及一或多個任選的漂浮基團的多個側基；

將該基板及該塗覆層加熱至該一或多個交聯基團反應以交聯該可切換聚合物之一溫度，從而形成一交聯塗覆層；

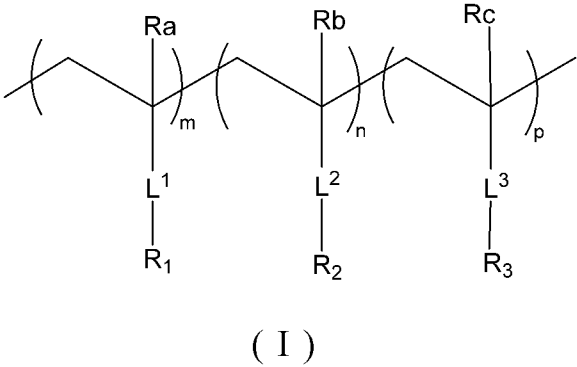
在該交聯塗覆層上方形成一光阻劑層；

透過一光罩將該光阻劑層及該交聯塗覆層曝光於輻射；以及

藉由一顯影劑移除該光阻劑層及該交聯塗覆層之多個未曝光區域，以形成一圖案化的光阻劑層及一圖案化的交聯塗覆層。

【請求項 5】如請求項 4 所述之用於形成該半導體裝置的

方法，其中該可切換聚合物具有以下結構(I)：



其中：

L^1 、 L^2 及 L^3 在每次出現時獨立地為一直鏈或一 C_{1-10} 伸烷基、 C_{1-10} 雜伸烷基、伸芳基、雜伸芳基或雜原子連接子；

Ra 、 Rb 及 Rc 在每次出現時獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基或鹵素；

R^1 在每次出現時為一酸不穩定基團；

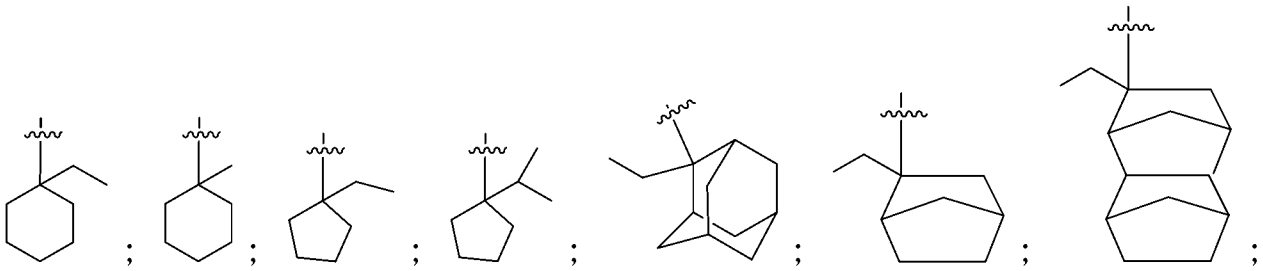
R^2 在每次出現時為一交聯基團；

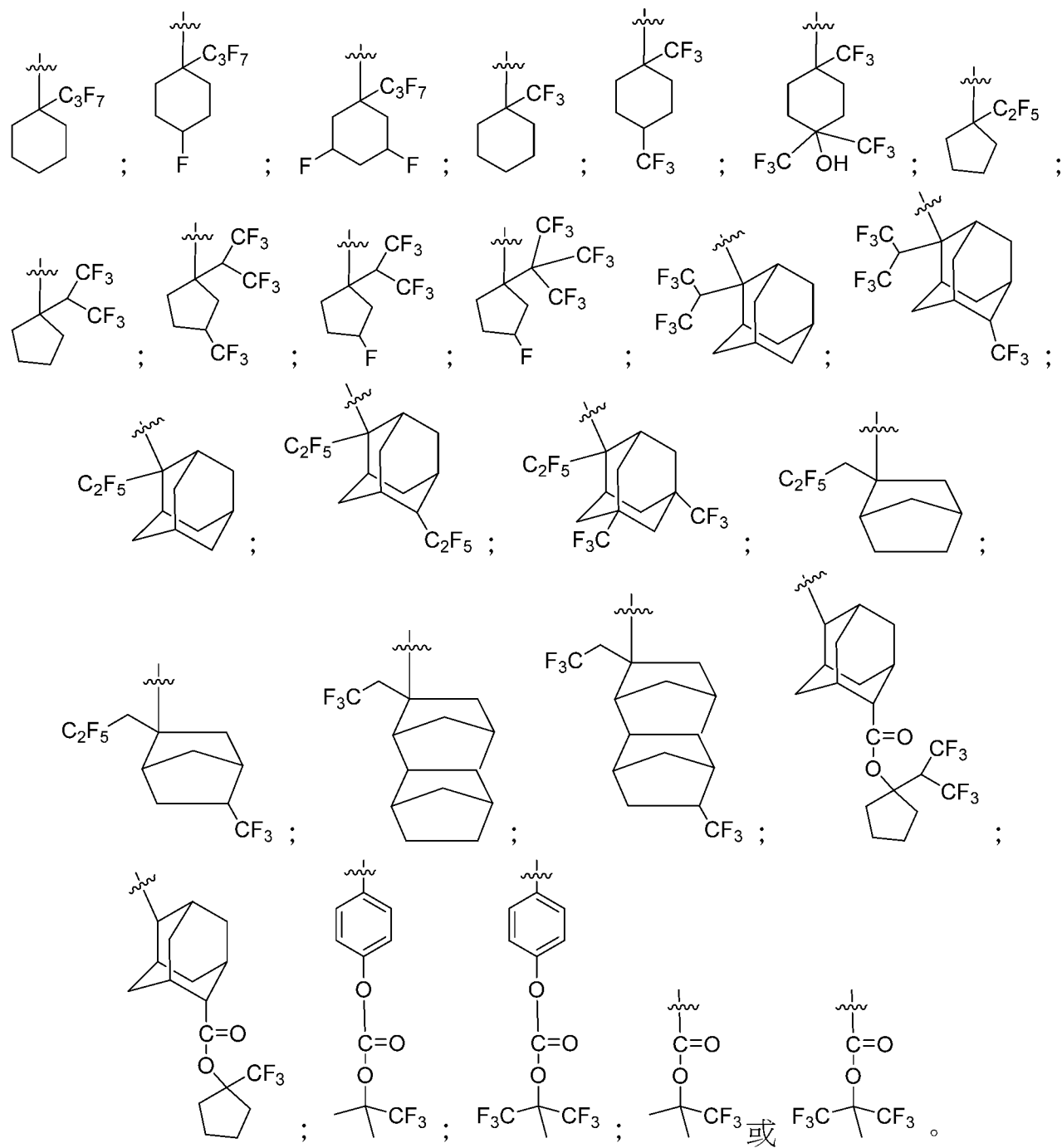
R^3 在每次出現時為一漂浮基團；

m 及 n 獨立地為 1 或更大之一整數；並且

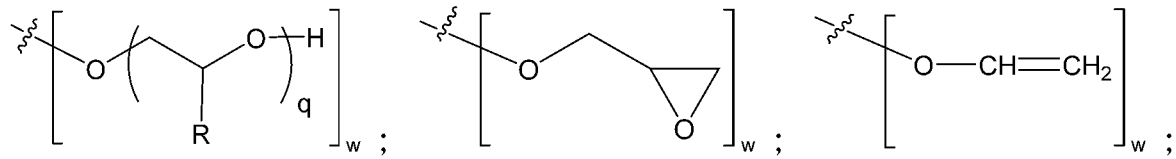
p 為 0 或更大之一整數。

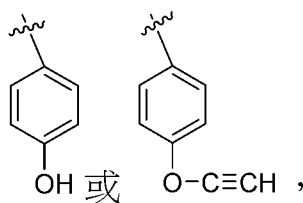
【請求項 6】如請求項 5 所述之用於形成該半導體裝置的方法，其中 R^1 具有以下結構中之一者：





【請求項 7】如請求項 5 所述之用於形成該半導體裝置的方法，其中 R² 具有以下結構中之一者：





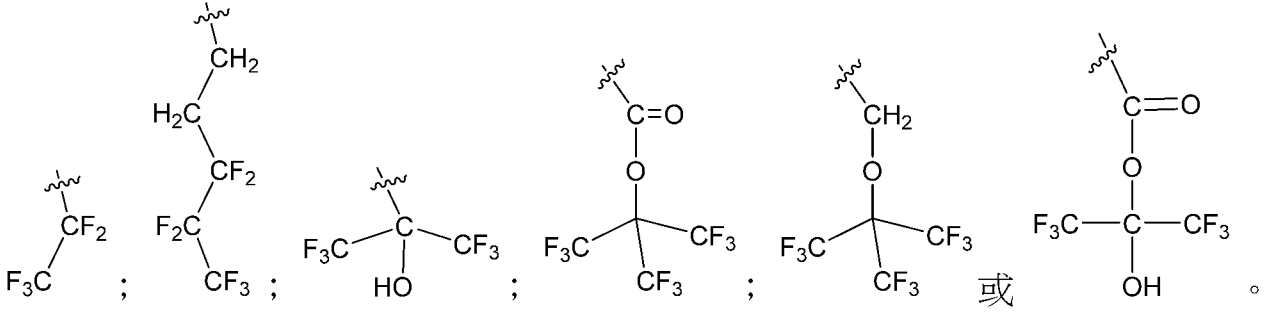
其中：

R 在每次出現時為氫或具有 1 至 10 個碳原子之一烷基；

q 為 1 至 300 之一整數；並且

w 為 1 至 6 之一整數。

【請求項 8】如請求項 5 所述之用於形成該半導體裝置的方法，其中 R³ 具有以下結構中之一者：



【請求項 9】如請求項 5 所述之用於形成該半導體裝置的方法，其中 L¹、L² 及 L³ 獨立地為未經取代或經鹵素取代之一飽和 C1-C9 環狀或非環狀基團、-S-、-P-、-P(O₂)-、-C(=O)S-、-C(=O)O-、-O-、-N-、-C(=O)N-、-SO₂O-、-SO₂S-、-SO-、-SO₂-、-C₆H₆-O-、-C₆H₆-O-C(=O)O-、一醚基、一酮基、一酯基或一伸苯基。

【請求項 10】如請求項 5 所述之用於形成該半導體裝置的

方法，其中 L^1 、 L^2 及 L^3 獨立地具有以下結構中之一者：

