

(21)申請案號：100107276

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 04 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/027 (2006.01)**

G03F7/038 (2006.01)

G03F7/32 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/05 美國

61/339,543

(71)申請人：羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC (US)

美國

(72)發明人：康徐強 KANG, SEOKHO (KR)；考特洛 夏洛特 CUTLER, CHARLOTTE (NZ)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 32 頁

(54)名稱

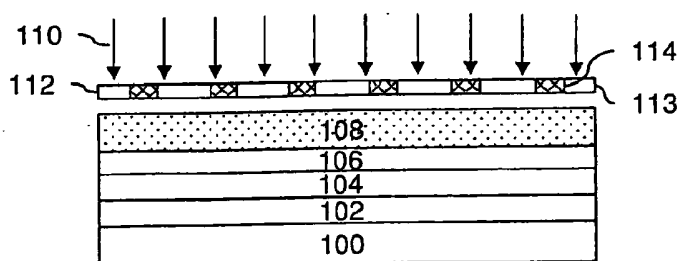
形成光微影圖案之方法

METHODS OF FORMING PHOTOLITHOGRAPHIC PATTERNS

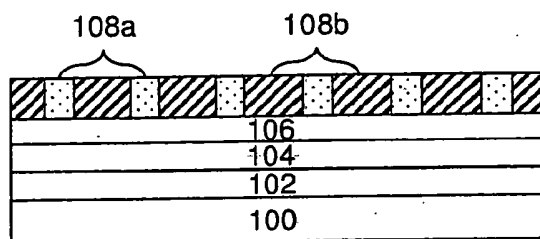
(57)摘要

本發明係提供使用負調顯影製程形成光微影圖案的方法。亦提供藉由該方法形成之經塗覆之基板及電子裝置。該方法於電子裝置之製造中尤其具有應用性。

第 1A 圖



第 1B 圖



100：基板

102：待圖案化之層

102'：經蝕刻特徵

104：硬罩層

104'：經圖案化之硬罩

106：底部抗反射塗層

106'：經圖案化之 BARC

108：光阻劑層

108a：未曝光區域

108b：經曝光區域

110：活化輻射

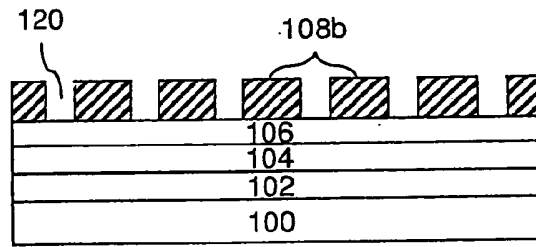
112：第一光罩

113：透光區域

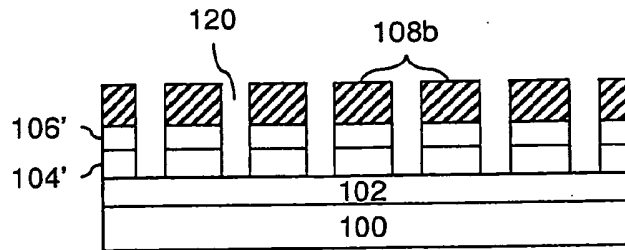
114：不透光區域

120：經蝕刻特徵之圖案

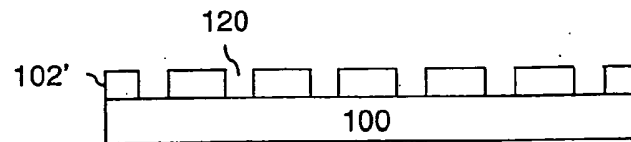
第 1C 圖



第 1D 圖



第 1E 圖



(21)申請案號：100107276

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 04 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/027 (2006.01)**

G03F7/038 (2006.01)

G03F7/32 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/05 美國

61/339,543

(71)申請人：羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC (US)

美國

(72)發明人：康徐強 KANG, SEOKHO (KR)；考特洛 夏洛特 CUTLER, CHARLOTTE (NZ)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 32 頁

(54)名稱

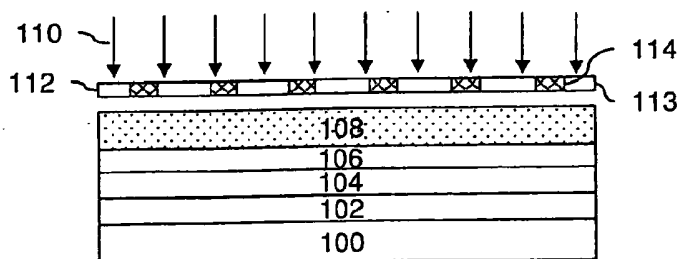
形成光微影圖案之方法

METHODS OF FORMING PHOTOLITHOGRAPHIC PATTERNS

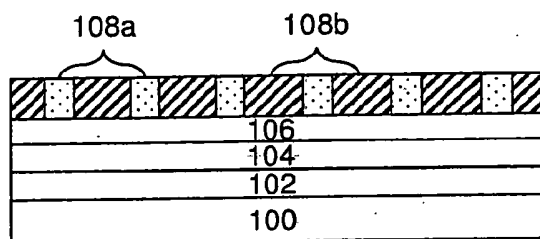
(57)摘要

本發明係提供使用負調顯影製程形成光微影圖案的方法。亦提供藉由該方法形成之經塗覆之基板及電子裝置。該方法於電子裝置之製造中尤其具有應用性。

第 1A 圖



第 1B 圖



100：基板

102：待圖案化之層

102'：經蝕刻特徵

104：硬罩層

104'：經圖案化之硬罩

106：底部抗反射塗層

106'：經圖案化之 BARC

108：光阻劑層

108a：未曝光區域

108b：經曝光區域

110：活化輻射

112：第一光罩

113：透光區域

114：不透光區域

120：經蝕刻特徵之圖案

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明通常係關於電子裝置之製造。更具體言之，本發明係關於光微影製程，該製程允許使用負調(negative tone)顯影製程形成精細圖案，該顯影製程使用特別的有機材料作為顯影劑。

【先前技術】

於半導體製造工業中，係使用光阻劑材料將影像轉移至置於半導體基板上之一層或多層下方層，如金屬、半導體及介電層上，以及轉移至該基板本身。為了增加半導體裝置之積體密度並允許形成具奈米(nm)範圍之維度的結構，業經並將繼續研發具有高解析度能力之光阻劑及光微影加工工具。

用以於半導體裝置中達成奈米規格之特徵尺寸的一個方法為，於化學增幅型光阻劑之曝光過程中使用短波長(如 193 nm 或更短波長)之光。浸潤微影有效地增加成像裝置(如具有 KrF 或 ArF 光源之掃描儀)之透鏡的數值孔徑(NA)。此係藉由在該成像裝置透鏡之最後表面與該半導體晶圓之上表面之間使用相對高折射率之流體(亦即，浸潤流體)予以完成。該浸潤流體允許較使用空氣或惰性氣體介質應出現者更大量之光聚焦於該阻劑層中。當使用水作為浸潤流體時，最大數值孔徑可增加，舉例而言，自 1.2 增加至 1.35。隨著此數值孔徑之增加，可能於單一曝光製程中達成 40nm 半節距(half-pitch)解析度，因此允許改善之設

計收縮。然而，此標準浸潤微影製程通常不適用於製造需要更大解析度之裝置，如 32nm 及 22nm 半節距節點所需者。

於用以達成更大解析度及用以拓展現有製造工具之能力的嘗試中，業經建議先進之圖案化技術，如雙圖案化(double patterning)(亦指代為節距分裂(pitch splitting))。然而，各種雙圖案化技術受苦於下述缺點，包括，舉例而言，下列之一種或多種：由於在光微影加工模組與刻蝕加工模組之間來回運輸晶圓以及該刻蝕及阻劑移除製程本身造成之污染及缺陷性的增加；由於製程步驟數目之增加而造成的生產通量的降低；以及由於過高之阻劑硬化溫度造成的阻劑圖案變形。

另一種用於獲得精細微影圖案之圖案化技術係包括傳統正型化學增幅型光阻劑的負調顯影。此等阻劑典型係採用具有酸不穩定基樹脂及光酸產生劑。曝光至光化輻射係造成該酸產生劑產生酸，該酸於曝光後烘烤過程中造成該樹脂中酸不穩定基之裂解。這於該阻劑之經曝光區域與未曝光區域之間造成溶解度特徵不同。於使用水性鹼性顯影劑如氫氧化四甲基銨(TMAH)之常規顯影製程中，該阻劑之經曝光區域係可溶解於該顯影劑中並自該基板表面移除，而不可溶解於該顯影劑之未曝光區域於顯影之後保留，以形成正影像。於負調顯影中，可藉由在特定有機溶劑中顯影之傳統正型阻劑獲得負影像。此製程係於，舉例而言，授予 Goodall 等人之美國專利第 6,790,579 號中揭示。該文檔揭露一種光阻劑組成物，係包含酸產生起始劑及含有沿著

聚合物骨架之再硬化不穩定側基的多環聚合物。可使用鹼性顯影劑選擇地移除經曝光之區域，或者藉由以用於負調顯影之適當之非極性溶劑處理而選擇地移除未曝光之區域。

當前建議之用於負調顯影的顯影劑為乙酸正丁酯(NBA)。然而，由於種種原因，此等材料之使用係非所欲者。自安全之立場來看，NBA之問題在於其具有相對低的閃點(22°C)，由於加工設備典型係具有移動中之機械性及電性元件(可產生點燃溶劑蒸汽-空氣混合物之電火花或靜電火花)，可能造成起火及爆炸之危害。此外，業經發現，當使用 NBA 時，曝光幅度相對低，從而提供低於所欲之加工窗。

於該技術領域中，對於解決前述之一個或多個與該技術領域之狀態相關之問題的光微影圖案化製程以及允許在電子裝置製造中形成精細圖案之光微影圖案化製程仍有持續需求。

【發明內容】

根據本發明之第一種態樣，係提供形成光微影圖案之方法。該等方法係包含：(a)提供基板，該基板係包含位於其表面上之一層或多層待圖案化之層；(b)將一層光阻劑組成物之層施加至該一層或多層待圖案化之層上，該光阻劑組成物係包含具有酸可裂解基之樹脂及酸產生劑；(c)將該光阻劑組成物層圖案式曝光於光化輻射；以及(d)將顯影劑施加至該光阻劑組成物層，其中，藉由該顯影劑移除該光阻劑層之未曝光部份，於該一層或多層待圖案化之層上留下光阻劑圖案。該顯影劑係包含 2-庚酮或 5-甲基-2-己酮。 s

根據本發明之又一種態樣，係提供一種電子裝置，其係藉由本文所揭示之方法形成。

根據本發明之又一種態樣，係提供一種經塗覆之基板。該塗覆之基板係包含：基板，包含位於其表面上之一層或多層待圖案化之層；位於該一層或多層待圖案化之層上之光阻劑組成物的經曝光層，該光阻劑組成物係包含具有酸可裂解基之樹脂及酸產生劑；以及與該光阻劑組成物層的經曝光層接觸之顯影劑溶液，其中，該顯影劑係包含 2-庚酮及/或 5-甲基-2-己酮。

【實施方式】

參照後附之圖式討論本發明，其中，相似之數字表示相似之特徵。

現在參照第 1A 圖至第 1E 圖描述本發明，該等圖式係例示性說明藉由根據本發明之負調顯影形成光微影圖案的第一種例示性製程。

第 1A 圖詳細說明可包括各種層及特徵之基板 100 的橫截面。該基板可係例如半導體(如矽或化合物半導體，如 III-V 或 II-VI)、玻璃、石英、陶瓷、銅等材料。典型地，該基板係半導體晶圓，如單晶矽或化合物半導體晶圓，可具有一層或多層以及形成於其表面上的圖案化特徵。一層或多層待圖案化之層 102 可提供於該基板 100 上。視需要，可將下方底基板材料本身圖案化，舉例而言，當所欲者係於該基板材料中形成溝槽時。於將底基板材料本身圖案化之例中，應認為該圖案係形成於該基板層中。

該等層可包括，舉例而言，一層或多層導電層，如鋁、銅、鉬、鈮、鈦、鎢、此等金屬之合金、氮化物或矽化物、經摻雜之非晶矽或經摻雜之多晶矽；一層或多層介電層，如氧化矽、氮化矽、氮氧化矽、或金屬氧化物之層；半導體層如單晶矽；及其組合。該等待刻蝕之層可藉由多種技術形成之，舉例而言，化學氣相沉積(CVD)如電漿增強 CVD、低壓 CVD 或外延生長，物理氣相沉積(PVD)如濺射或蒸發，或電鍍。該一層或多層待刻蝕之層 102 的特定厚度將取決於所形成之材料及特定裝置而變化。

取決於特定之待刻蝕層、膜厚度及待使用之光微影材料及製程，所欲者係於該等層 102 上設置硬罩層 104 及/或底部抗反射塗層(BARC)106，於其上，待塗覆有光阻劑層 108。使用硬罩層 104 可係所欲者，舉例而言，當阻劑層非常薄，而其中，該等待刻蝕之層需要顯著之刻蝕深度，及/或特定之刻蝕劑係具有極差之阻劑選擇性時。當使用硬罩層時，待形成之該阻劑圖案可轉移至該硬罩層，接著，該硬罩層係作為用於刻蝕下方層 102 之遮罩。適當之硬罩材料及形成方法係技術領域中已知者。典型之材料係包括，舉例而言，鎢、鈦、氮化鈦、氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁、氮氧化鋁、氧化鉛、非晶碳、氮氧化矽及氮化矽。該硬罩層 104 可包括單層或不同材料之複數層。該硬罩層可藉由，舉例而言，化學氣相沉積技術或物理氣相沉積技術形成。

底部抗反射塗層 106 可係所欲者，否則該基板及/或下方層將於光阻劑曝光過程中反射大量入射之輻射，而將

對所形成之圖案的品質產生負面影響。此等塗層可提升聚焦深度、曝光幅度、線寬一致性及 CD 控制。抗反射塗層典型係用於下述情況：該阻劑係曝光於深紫外光(300nm 或更短)，舉例而言，KrF 準分子雷射光(248nm)或 ArF 準分子雷射光(193nm)。該抗反射塗層 106 可包含單層或複數層不同之層。適當之抗反射材料及形成方法係技術領域中已知者。抗反射材料係可商購者，舉例而言，彼等由羅門哈斯電子材料公司(Rohm and Haas Electronic Materials LLC (Marlborough, MA USA))於 AR™ 商標下販售者，如 AR™ 40A 及 AR™ 124 抗反射材料。

將光阻劑組成物施加於該基板上之該抗反射層 106 (若存在)上，以形成光阻劑層 108。該光阻劑組成物係包括包含酸可裂解基之樹脂及光酸產生劑。當以水性鹼性顯影劑顯影時，該光阻劑組成物典型係正作用材料，但當於特定之有機顯影劑中顯影時，該光阻劑組成物係負作用材料。適當之光阻劑材料係技術領域中已知者，包括，舉例而言，彼等基於丙烯酸酯、酚醛樹脂及矽系化學品者。適當之阻劑係於，舉例而言，美國專利申請案公開第 US20090117489 A1 號、第 US20080193872 A1 號、第 US20060246373 A1 號、第 US20090117489 A1 號及第 US20090123869 A1 號及美國專利第 7,332,616 號中揭示。適當之材料係包括化學增幅光阻劑，其進行該組成物中一種或多種成分之酸不穩定基的光酸促進去保護反應，以使得該阻劑塗層之經曝光區域較未曝光區域更容易溶解於水

性顯影劑中。該光阻劑樹脂之典型之光酸不穩定基係包括酯基，該酯基係含有共價鏈結至該酯之羧基氧的三級非環狀烷基碳(如，第三丁基)或三級脂環碳(如，甲基金剛烷基)。縮醛光酸不穩定基亦係典型者。

該第一光敏組成物之樹脂較佳係具有賦予該阻劑組成物可使用鹼性水性顯影劑顯影之性質的官能基。舉例而言，典型係包含極性官能基(如羥基或羧酸基(carboxylate))之樹脂黏合劑。該樹脂成分係以足以使得未曝光之區域可於有機顯影劑溶液中顯影之量用於該組成物中。該樹脂成分典型係佔該阻劑之總固體的約 70 至約 97 重量%。

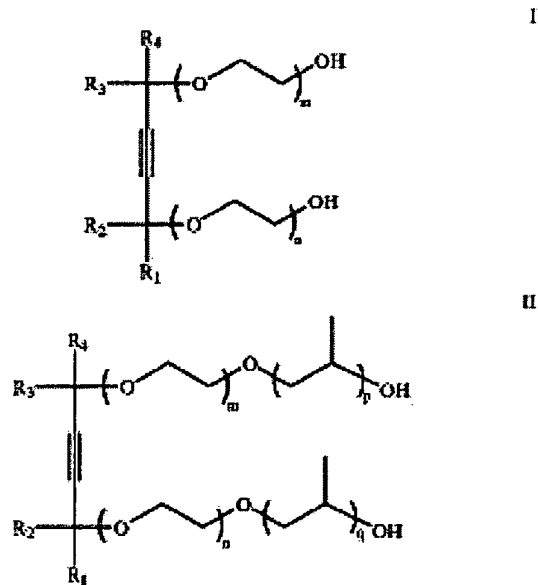
該光敏組成物進一步包含光酸產生劑(PAG)，其所使用之量係足以在曝光於活化輻射時於該組成物之塗層中產生潛像(latent image)。舉例而言，該光酸產生劑將適當地以該阻劑之總固體之約 1 至 20 重量%的量存在。適當之 PAG 係化學增幅光阻劑技術領域中已知者，其包括，舉例而言，鎔鹽，如三苯基硫鎔鹽，硝基苄基衍生物，磺酸酯，重氮甲烷衍生物，乙二肟(glyoxime)衍生物，N-羥基醯亞胺化合物之磺酸酯衍生物，以及含鹵素之三吡化合物。

該光阻劑組成物可進一步包括其他之添加鹼(added base)，特別是氫氧化四丁基銨(TBAH)或乳酸四丁基銨，其可增強經顯影之阻劑浮雕影像的解析度。對於在 193nm 成像之阻劑，典型之添加鹼係受阻胺(hindered amine)，如二氮雜雙環十一烯或二氮雜雙環壬烯。該添加鹼係適當地以相對小量使用，如相對於總固體，約 0.03 至 5 重量%。

s

於本發明之方法中使用之光阻劑也可含有界面活性劑。典型之界面活性劑係包括彼等展現兩性特性者，意指他們同時具有親水性及疏水性兩者。兩性界面活性劑係具有一個或多個親水性頭基，該親水性頭基具有對於水之強親和性；以及長的疏水性尾，該疏水性尾係親有機物且拒水。適當之界面活性劑可係離子性（亦即，陰離子性，陽離子性）或非離子性。界面活性劑之進一步之實施例係包括矽酮(silicone)界面活性劑、聚環氧烷界面活性劑、及氟化物界面活性劑。用於該水溶液中之適當之非離子性界面活性劑係包括，但不限於，辛基及壬基酚乙氧基化物，如 TRITON[®] X-114、X-100、X-45、X-15，以及分支鏈二級醇乙氧基化物，如 TERGITOL[™] TMN-6(The Dow Chemical Company, Midland, Michigan USA)。界面活性劑之再進一步之實施例係包括醇（初級及二級）乙氧基化物、胺乙氧基化物、糖苷、還原葡糖胺、聚乙二醇、聚（乙二醇-共-丙二醇），或其他於製造商糖果出版公司(Manufacturers Confectioners Publishing Co. of Glen Rock, N.J.)於2000年印行之北美版《麥氏乳化劑及洗滌劑》(McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, North American Edition)中揭露之其他界面活性劑。

作為乙炔系二醇衍生物之非離子性界面活性劑以可係適當者，包括下列式之彼等界面活性劑：



其中， R_1 與 R_4 係具有 3 個至 10 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基鏈； R_2 與 R_3 或為 H 或適當地具有 1 個之 5 個碳原子之烷基鏈；以及 m 、 n 、 p 及 q 係 0 至 20 範圍之數字。此界面活性劑係可自空氣產品及化學品公司(Air Products and Chemicals, Inc. of Allentown, Pa.)商購者，商品名為 SURFYNOL[®] 及 DYNOL[®]。

另外之適當之界面活性劑係包括其他聚合物化合物，如三元嵌段 EO-PO-EO 共聚物 PLURONIC[®] 25R2、L121、L123、L31、L81、L101 及 P123(BASF, Inc.)。

該光阻劑可包括額外之視需要之材料。舉例而言，其他視需要之添加劑係包括抗條紋劑(anti-striation agent)、塑化劑及增速劑。除了填料及染料可以相對大濃度存在外，此等視需要之添加劑典型將以較小濃度存在於光阻劑組成物中，例如，為阻劑乾燥成分之總重量的 0.1 至 10 重量%。

適用於本發明之光阻劑通常係藉由下列已知方法製備。舉例而言，阻劑可藉由將光阻劑之成分溶解於適宜溶

劑中而製備為塗佈組成物，該溶劑為諸如二醇醚如 2-甲氧基乙醚(二甘二甲醚)、乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚；丙二醇單甲醚乙酸酯；乳酸酯如乳酸乙酯或乳酸甲酯；丙酸酯，尤其是丙酸甲酯、丙酸乙酯及乙氧基丙酸乙酯；賽路蘇酯(Cellosolve ester)如乙酸甲賽路蘇酯；芳族烴如甲苯或二甲苯；或酮如甲基乙基酮、環己酮及 2-庚酮。該光阻劑之固體含量典型係於該光阻劑組成物之總重量的約 2 至 25 重量%間變化。此等溶劑之摻合物亦為適宜者。

本發明之方法可使用各種成像波長，舉例而言，具有低於 400nm(sub-400nm)、低於 300nm 或低於 200nm 曝光波長的輻射，以及 EUV(13.5nm)及 157nm，且 I-線(365nm)、248nm 及 193nm 係典型之曝光波長。於例示性態樣中，該等光阻劑係適用於在低於 200nm 波長如 193nm 成像。於此等波長，儘管可使用非浸潤加工，典型仍使用浸潤微影術。於浸潤微影術中，於曝光過程中，係將具有界於約 1 與約 2 之間之折射率的流體(亦即，浸潤流體)維持在曝光工具與該光阻劑層之間。頂塗層典型係置於該光阻劑層上，以防止該浸潤流體與光阻劑層之間的直接接觸，以避免該光阻劑成分浸析入該浸潤流體中。

可藉由旋塗、浸塗、輥塗或其他常規塗覆技術將該光阻劑組成物施加至基板上。其中，典型係旋塗。對於旋塗，可基於所使用之具體塗覆設備、該溶液之黏度、該塗覆工具之速度及容許旋塗之時間量調節該塗覆溶液之固體成分，以提供所欲之膜厚度。該光阻劑層 108 之典型厚度係約 500

至 1500 埃($\text{\AA}$)。可隨後軟烘烤該光阻劑層以最小化該層之溶劑成分，從而形成無黏度塗層並改善該層對該基板之黏合性。可於熱板上或烘箱中施行該軟烘烤，且熱板係典型者。該軟烘烤溫度及時間將取決於例如該光阻劑之特定材料及厚度。典型之軟烘烤係於約 90°C 至 150°C 之溫度施行，軟烘烤時間為約 30 至 90 秒。

若將使用浸潤微影工具(如 193nm 浸潤掃描儀)將該光阻劑層 108 曝光，可將頂塗層(未顯示)置於該光阻劑層 108 之上。使用此頂塗層可作為界於該浸潤流體與下方光阻劑層之間的阻障。藉此方式，可最小化或避免該光阻劑組成物之成分浸析進入該浸潤流體中，從而避免該浸析可能導致的該光學透鏡之污染以及該浸潤流體之有效折射率及透光性質之改變。適當之頂塗組成物係可商購者，舉例而言，OPTICOAT™ 頂塗材料如 OC™ 2000(Rohm and Haas Electronic Materials)，以及其他為技術領域中已知者，舉例而言，彼等於美國專利申請案公開第 2006/0246373A1 號及於 2009 年 12 月 31 日遞交之美國臨時申請案第 12/655,598 號中揭示者。可藉由任何適當之方法將此等組成物施加至該光阻劑層上，如上揭之關於該光阻劑組成物述及者，且旋塗係典型者。該頂塗層厚度典型為 $\lambda/4n$ (或其奇數倍數)，其中， λ 為曝光輻射之波長且 n 係該頂塗層之折射率。若存在頂塗層，可於業經施加該頂塗層組成物之後而非頂塗層施加之前，軟烘烤該光阻劑層 108。藉此，可於單一熱處理步驟中將溶劑自兩層中移除。

隨後，透過第一光罩 112 將該光阻劑層 108 曝光於活化輻射 110，以產生經曝光區域與未曝光區域之間溶解度的不同。該光罩係具有透光區域 113 及不透光區域 114，於後續之顯影步驟中，該等區域分別對應於光敏層之待保留及待移除之區域。該曝光能量典型係約 20 至 80 毫焦耳 (mJ)/平方公分 (cm²)，取決於曝光工具及該光敏組成物之成分。本文中，將光阻劑組成物曝光於用於活化該組成物之輻射，係表明該輻射能於該光阻劑組成物中形成潛像。該光敏組成物典型係藉由短曝光波長予以光活化，該曝光波長尤其為低於 400nm、低於 300nm 或低於 200nm 曝光波長以及 EUV(13.5nm)及 157nm，且 I-線(365nm)、248nm 及 193nm 係典型之曝光波長。

如第 1B 圖中所示，經曝光之阻劑層係由未曝光之區域 108a 及經曝光之區域 108b 所組成。於該光阻劑層 108 曝光之後，典型係於高於該層之軟化點的溫度進行曝光後烘烤(PEB)。舉例而言，可於熱板上或烘箱中施行該 PEB。用於該 PEB 之條件將取決於，舉例而言，該光阻劑層之特定材料及厚度。典型係於約 80°C 至 150°C 之溫度施行該 PEB，施行時間為約 30 至 90 秒。

隨後，將經曝光之光阻劑層顯影以移除未曝光區域 108a，留下經曝光區域 108b，形成如第 1C 圖中顯示之阻劑圖案。該顯影劑係包含 2-庚酮、5-甲基-2-己酮或其組合。2-庚酮與 5-甲基-2-己酮係具有相對高的閃點，分別為 39°C 及 40°C，從而避免與材料(如乙酸正丁酯)之可燃性

相關的問題。該顯影劑可為 2-庚酮或 5-甲基-2-己酮、或該等材料之一者或兩者與其他顯影劑及/或添加劑之組合。該 2-庚酮或 5-甲基-2-己酮可以實質上純材料存在，舉例而言，基於該顯影劑之總重，其量為大於 95 重量%、大於 98 重量%或大於 99 重量%。於該例中，2-庚酮及/或 5-甲基-2-己酮係與另一種顯影劑溶劑組合使用，該等溶劑之沸點較佳係相近者。適當之額外之溶劑係包括，舉例而言，乙二醇單甲醚、乳酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、甲基乙基酮、環己酮或用於該光阻劑組成物之溶劑。基於該顯影劑之總重，存在於該顯影劑中之該 2-庚酮及/或 5-甲基-2-己酮之組合量典型為 50 重量%至 100 重量%，更典型 80 重量%至 100 重量%。

該顯影劑材料可包括視需要之添加劑，舉例而言，界面活性劑如上揭關於該光阻劑述及者。此等視需要之添加劑典型將以小濃度存在，舉例而言，基於該顯影劑之總重，約 0.01 至 5 重量%之量。

可藉由已知技術，如旋塗或漿式塗覆(puddle-coating)將該顯影劑施加至基板上。該顯影時間為有效移除該光阻劑之未曝光區域的一段時間，典型係 5 至 30 秒之時間，且典型係於室溫施行。

較佳地，該顯影製程可不使用顯影之後之清潔沖洗而予以施行。以此觀點，業經發現，該顯影製程可導致無殘質之晶圓表面，使得此額外之沖洗步驟變成不必要者。

若存在該 BARC 層 106，則使用阻劑圖案 108b 作為刻

蝕罩來選擇地刻蝕該 BARC 層 106，暴露下方之硬罩層 104，如第 1D 圖中所示。接著，再次使用該阻劑圖案 108b 作為刻蝕罩選擇地刻蝕該硬罩層，而得經圖案化之 BARC 層 106' 及經圖案化之硬罩層 104'。用於刻蝕該 BARC 層及硬罩層之適當之刻蝕技術及化學品係技術領域中已知者，並將取決於，舉例而言，此等層之特定材料。典型係乾刻蝕製程如反應性離子刻蝕。接著，使用已知技術如氧電漿灰化自該基板移除該阻劑圖案 108b 及經圖案化 BARC 層 106'。

使用該硬光圖案 104' 作為刻蝕罩，選擇地刻蝕該一層或多層 102。用於刻蝕該下方層 102 之適當之刻蝕技術及化學品係技術領域中已知者，且典型者係乾刻蝕製程如反應性離子刻蝕。接著，可使用已知技術如乾刻蝕製程如反應性離子刻蝕將經圖案化之硬光層 104' 自該基板表面移除。所得結構為經蝕刻特徵 102' 之圖案，如第 1E 圖中例示性說明者。於另一種例示性方法中，所欲者可係直接使用該阻劑圖案 108b 而不使用硬罩層 104 將該層 102 圖案化。是否採用直接圖案化將取決於諸如所包括之材料、阻劑選擇性、阻劑圖案厚度及圖案維度之因素。

本發明之又一種例示性態樣將參照第 2A 圖至第 2F 圖描述之，該等圖式例示性說明使用雙曝光光微影製程形成接觸孔的流程。這製程係參照第 1 圖揭示之技術，但使用該光阻劑層之不同於該第一曝光之圖形的額外曝光的變化型。除了另外指明者之外，關於第 1 圖之上述說明亦可適用於第 2 圖之流程。

如第 2A 圖中所示，於第一次曝光步驟中，透過光罩 112 將該光阻劑層 108 曝光於光化輻射。如所示之光罩 112 係包括形成該罩之不透光區域 114 的一系列平行線。如第 2B 圖所繪者，於第一次曝光之後，透過光罩 116 對該光阻劑層 108 施行第二次曝光。該第二光罩 116 係包括垂直於該第一光罩之彼等線之方向的一系列線。這圖案可藉由將該第一光罩旋轉 90° 而簡單地作成。所得光阻劑層係包括未曝光區域 108a、經一次曝光之區域 108b 及經二次曝光之區域 108c，如第 2C 圖所示。

於第二次曝光之後，對該光阻劑層施行曝光後烘烤，烘烤溫度典型自約 80°C 至 150°C ，時間為約 30 至 90 秒。接著，使用如上揭之顯影劑將該光阻劑層顯影，以移除未曝光區域 108a，留下經一次曝光之區域 108b 及經二次曝光之區域 108c，以形成如第 2D 圖所顯示之阻劑圖案。

接著，可參照第 1 圖，如上揭者將所得結構圖案化，如第 2E 圖及第 2F 圖中所示。所得結構為經刻蝕之特徵的圖案 120，如第 2F 圖中例示性說明者。這方法特別適用於在電子裝置之製造中形成接觸孔。

[實施例]

比較例

於 TEL CLEAN TRACK™ LITHIUS™ i+塗覆機上以 AR™ 40A 抗反射劑(Rohm and Haas Electronic Materials)旋塗 300 mm 矽晶圓，以形成第一底部抗反射塗層(BARC)。於 215°C 烘烤該晶圓 60 秒，獲得厚度為 75 nm 之第一 BARC

膜。接著，使用 AR™ 124 抗反射劑(Rohm and Haas Electronic Materials)將第二 BARC 層塗覆於該第一 BARC 上，於 205℃ 烘烤 60 秒以生成 23 nm 之頂部 BARC 層。接著，於該塗覆機上將 EPIC™ 2389 光阻劑(Rohm and Haas Electronic Materials)塗覆於該兩層 BARC 上，於 100℃ 軟烘烤 60 秒，以提供厚度為 110 Å 之阻劑膜。接著，使用 OC™ 2000 頂塗材料(Rohm and Haas Electronic Materials)塗覆該阻劑層，透過具有 83nm 遮罩臨界維度(CD)之 6%減光式位移後遮罩(attenuated-phase shift post mask)，其於 110nm 節距之目標尺寸為 60nm，使用數值孔徑為 1.20 之 ASML TWINSKAN™ XT:1900i 浸潤掃描儀曝光，曝光條件為環狀照明(0.96 外 σ / 0.69 內 σ ，XY-偏光)，曝光劑量為界於 22.5 與 61.5mJ/cm² 間之增幅為 1.3mJ/cm² 的多種劑量。隨後，於 100℃ 對該晶圓進行曝光後烘烤(PEB)60 秒。隨後，使用乙酸正丁酯顯影劑將該成像之阻劑層顯影 25 秒。以 1-己醇(Sigma-Aldrich)沖洗該晶圓 15 秒。所得理論結構可見第 3 圖，其中， d 為接觸孔直徑且 p 為接觸孔節距。

接著，如第 4 圖所示作出由上往下看之影像，且於 Hitachi CG 4000 SEM(Hitachi High Technologies America, Inc)上測量每一曝光劑量/晶粒(die)之 CD。提供 60nm 之目標 CD 的曝光劑量為 36.80mJ/cm²。於此目標 CD 條件，觀察到具不同尺寸之接觸孔及缺失孔之圖案。基於晶粒中約 170 個接觸孔的 CD 測量值，藉由 SEM 計算之符合目標

CD 的該晶粒一致性(3σ)為 8.35。計算曝光幅度，曝光幅度係作為加工窗之指標且定義為經顯影之光阻劑可過度曝光或不足曝光但仍達成可接受之結果的程度。對於此目的，將允許自目標 CD 變動 $\pm 10\%$ 之曝光能量範圍用於根據下式之計算中：

$$EL = 100(ED_{\text{下}} - ED_{\text{上}}) / ED_{\text{目標}}$$

其中，EL 係曝光幅度， $ED_{\text{下}}$ 為 CD 下限(-10%)之曝光劑量， $ED_{\text{上}}$ 為 CD 上限($+10\%$)之曝光劑量，以及 $ED_{\text{目標}}$ 為目標 CD 之曝光劑量。所計算之曝光幅度為 13%。此等結果及其他數據及觀察結果係提供於下表 1 中。

實施例 1

除了以 5-甲基-2-己酮替代乙酸正丁酯顯影劑之外，重複比較例 1 之過程。提供 60nm(測量值為 61.25 nm)之目標 CD 的曝光劑量為 $39.40\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。於此條件下，該等接觸孔獲得具有一致尺寸及形狀之精確圖案化。所得曝光幅度為 15%且 CD 一致性(3σ)為 7.22。

實施例 2

除了以 2-庚酮替代乙酸正丁酯顯影劑之外，重複比較例 1 之過程。該顯影後之目視檢測表明，該晶圓之表面上無殘質。提供 60nm(測量值為 60.73nm)之目標 CD 的曝光劑量為 $51.10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。於此條件下，該等接觸孔獲得具有一致尺寸及形狀之精確圖案化。所得曝光幅度為 32%且 CD 一致性(3σ)為 7.07。

表 1

	比較例	實施例 1	實施例 2
顯影劑	乙酸正丁酯	5-甲基-2-己酮	2-庚酮
劑量(mJ/cm^2)/CD (nm)	36.80/60.72	39.40/61.25	51.10/60.73
CD 一致性(3σ)	8.35	7.22	7.07
曝光幅度(%)	13	15	32
閃點($^{\circ}\text{C}$)	22	40	39
NFPA 704*	2, 3, 0	1, 2, 0	2, 2, 0

*美國消防協會(National Fire Protection Association)負責之安全標準。健康、可燃性及反應性各係分級為 0 (無害；正常物質)至 4 (嚴重危害)之規格。

【圖式簡單說明】

第 1A 圖至第 1E 圖係例示性說明根據本發明之第一種例示性態樣之用於形成光微影圖案的流程；

第 2A 圖至第 2F 圖係例示性說明根據本發明之又一種例示性態樣之用於形成光微影圖案的流程；

第 3 圖係根據本發明之圖案化基板的俯視圖；以及

第 4 圖係顯示如實施例中揭示般形成之圖案化基板的由上往下照的 SEM 顯微照片。

【主要元件符號說明】

100	基板	102	待圖案化之層
102'	經蝕刻特徵	104	硬罩層
104'	經圖案化之硬罩	106	底部抗反射塗層
106'	經圖案化之 BARC	108	光阻劑層
108a	未曝光區域	108b	經曝光區域
108c	經二次曝光之區域		
110	活化輻射	112	第一光罩

113	透光區域	114	不透光區域
116	第二光罩	120	經蝕刻特徵之圖案
d	接觸孔直徑	p	接觸孔節距

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100107276

※ 申請日：100.3.4 ※IPC 分類：

H01L 21/027 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

G03F 7/32 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

形成光微影圖案之方法

METHODS OF FORMING PHOTOLITHOGRAPHIC PATTERNS

二、中文發明摘要：

本發明係提供使用負調顯影製程形成光微影圖案的方法。亦提供藉由該方法形成之經塗覆之基板及電子裝置。該方法於電子裝置之製造中尤其具有應用性。

三、英文發明摘要：

Provided are methods of forming photolithographic patterns using a negative tone development process. Also provided are coated substrates and electronic devices formed by the methods. The methods find particular applicability in the manufacture of electronic devices.

七、申請專利範圍：

1. 一種形成光微影圖案之方法，係包含：
 - (a) 提供基板，該基板係包含位於其表面上之一層或多層待圖案化之層；
 - (b) 將一層光阻劑組成物之層施加至該一層或多層待圖案化之層上，該光阻劑組成物係包含具有酸可裂解基之樹脂及酸產生劑；
 - (c) 將該光阻劑組成物層圖案式曝光於光化輻射；以及
 - (d) 將顯影劑施加至該光阻劑組成物層，其中，藉由該顯影劑移除該光阻劑層之未曝光部份，於該一層或多層待圖案化之層上留下光阻劑圖案，其中，該顯影劑係包含 2-庚酮或 5-甲基-2-己酮。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，進一步包含將該光阻劑圖案之圖案轉移至位於該光阻劑光罩之下的一層或多層，其中，該圖案轉移係藉由刻蝕製程予以完成，以及其中，該方法於施加該顯影劑與該刻蝕製程之間係不含顯影後沖洗。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該顯影劑係包含 2-庚酮。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該顯影劑係包含 5-甲基-2-己酮。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，進一步包含，於第一次圖案式曝光之後且於施加該顯影劑之前，施行將該光阻劑組成物層曝光於光化輻射的第二次圖案式曝光，

其中，第二次圖案式曝光之圖案係不同於第一次圖案式曝光之圖案。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該顯影劑係包含溶劑之混合物。
7. 一種電子裝置，係藉由申請專利範圍第 1 項所述之方法形成者。
8. 一種經塗覆之基板，係包含：

基板，包含位於其表面上之一層或多層待圖案化之層；

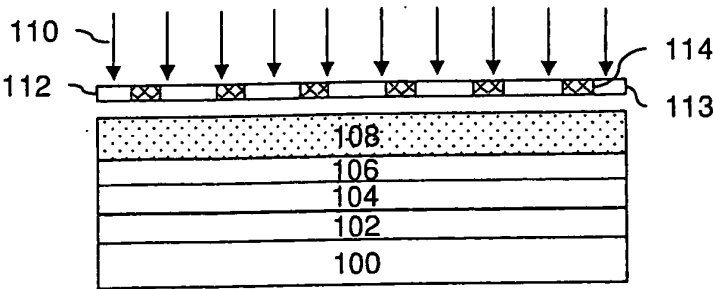
位於該一層或多層待圖案化之層上之光阻劑組成物的經曝光層，該光阻劑組成物係包含具有酸可裂解基之樹脂及酸產生劑；以及

與該光阻劑組成物層的經曝光層接觸之顯影劑溶液，其中，該顯影劑係包含 2-庚酮及/或 5-甲基-2-己酮。

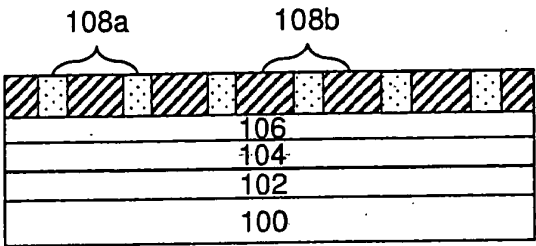
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之經塗覆之基板，其中，該顯影劑係包含 2-庚酮。
10. 如申請專利範圍第 8 項所述之經塗覆之基板，其中，該顯影劑係包含 5-甲基-2-己酮。

八、圖式：

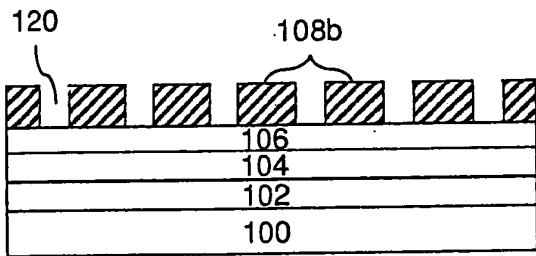
第 1A 圖



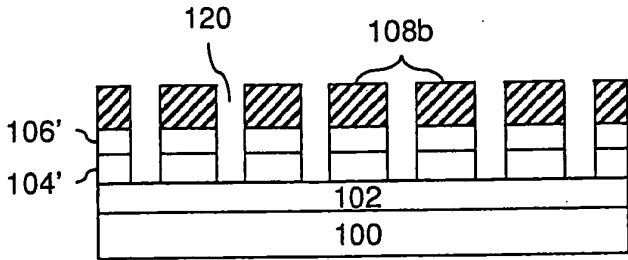
第 1B 圖



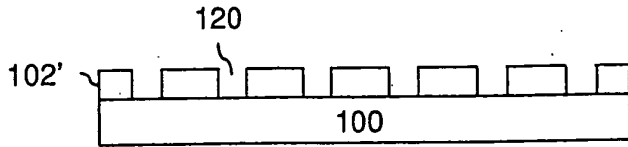
第 1C 圖

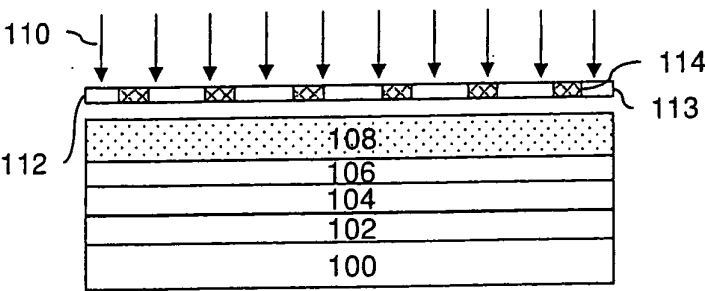


第 1D 圖

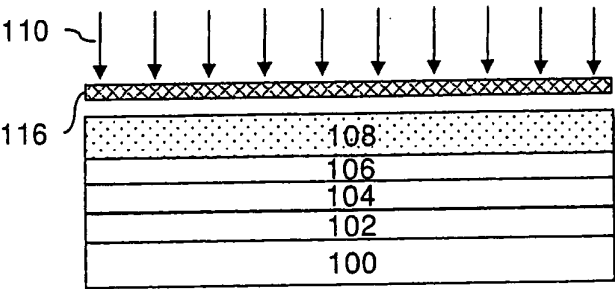
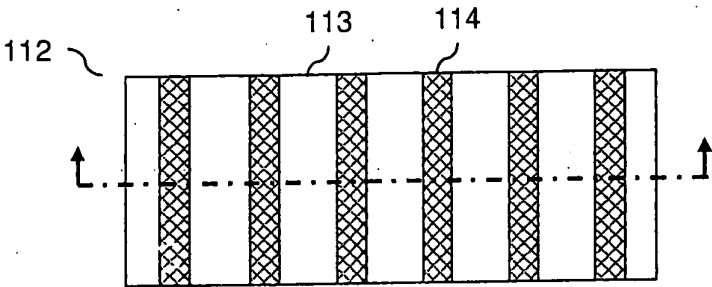


第 1E 圖

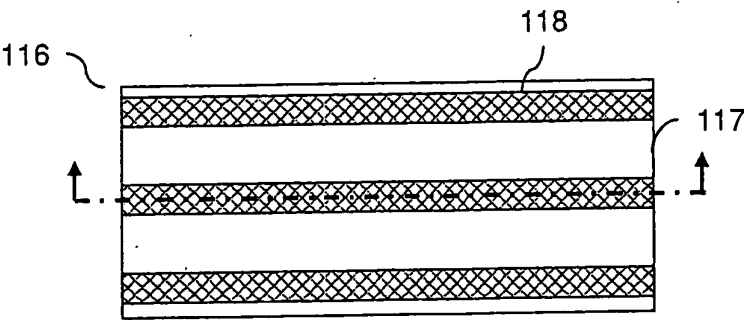


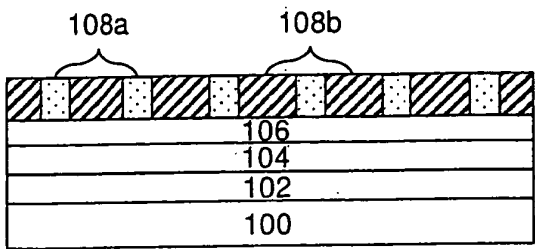


第 2A 圖

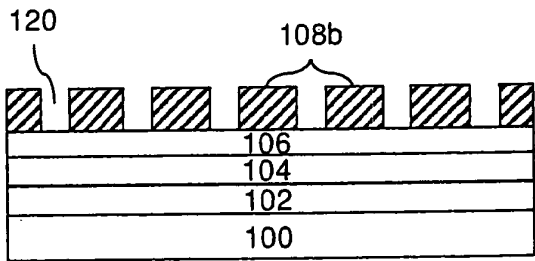
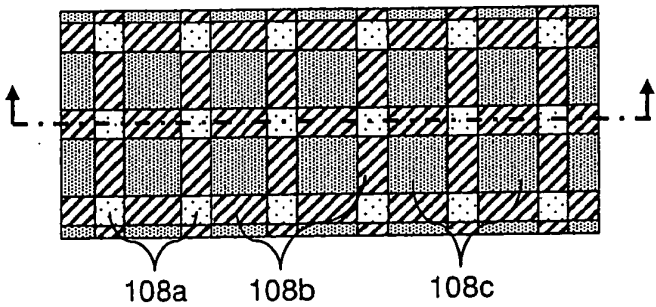


第 2B 圖

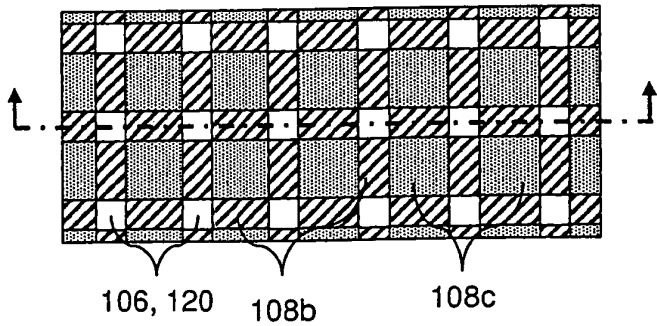


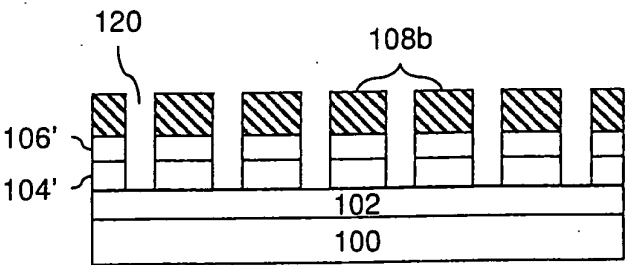


第 2C 圖

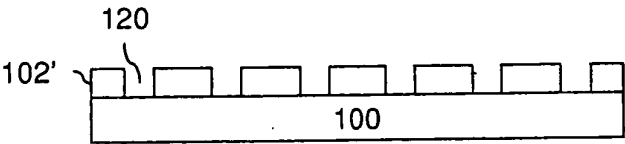
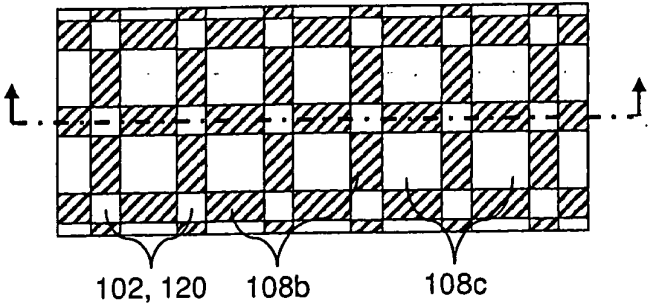


第 2D 圖

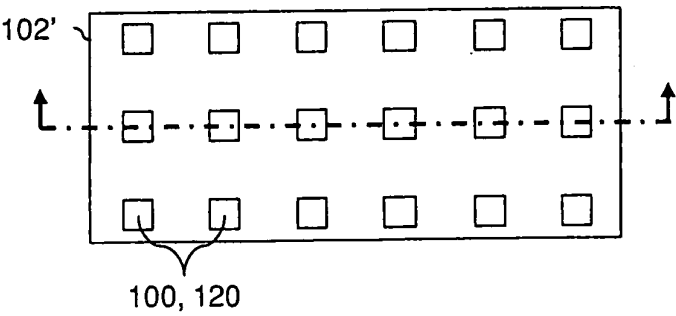


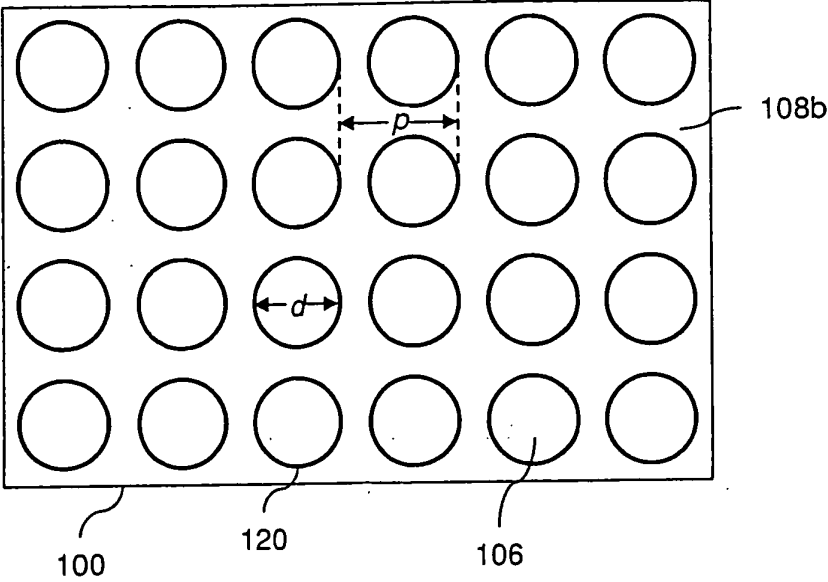


第 2E 圖

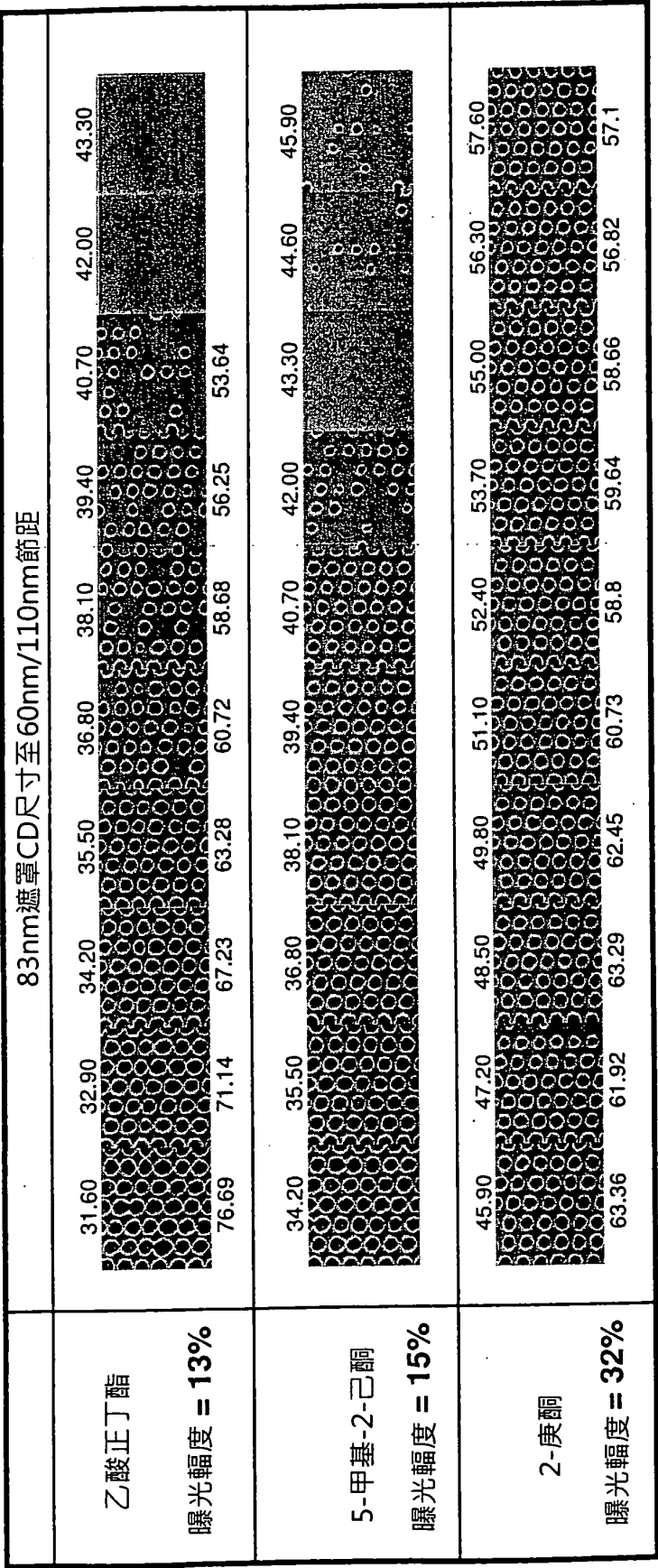


第 2F 圖





第 3 圖



第 4 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1A至1E)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	基板	102	待圖案化之層
102'	經蝕刻特徵	104	硬罩層
104'	經圖案化之硬罩	106	底部抗反射塗層
106'	經圖案化之 BARC	108	光阻劑層
108a	未曝光區域	108b	經曝光區域
110	活化輻射	112	第一光罩
113	透光區域	114	不透光區域
120	經蝕刻特徵之圖案		

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式