



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I538745 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：102111688

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 01 日

(51)Int. Cl. : **B05D7/24 (2006.01)****B05D3/06 (2006.01)****B05D3/10 (2006.01)****G03F7/40 (2006.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30)優先權：2012/04/06 日本

2012-087106

2012/12/27 日本

2012-285132

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

日本

(72)發明人：村松誠 MURAMATSU, MAKOTO (JP)；北野高廣 KITANO, TAKAHIRO (JP)；富

田忠利 TOMITA, TADATOSHI (JP)；田內啓士 TANOUCHI, KEIJI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 201214514A1

CN 101837950A

JP 2001-151834A

WO 2011/039847A1

審查人員：林桂忠

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：10 共 34 頁

(54)名稱

圖案形成方法、圖案形成裝置及電腦可讀取記憶媒體

PATTERN FORMATION METHOD, PATTERN FORMATION DEVICE, AND COMPUTER
READABLE STORAGE MEDIUM

(57)摘要

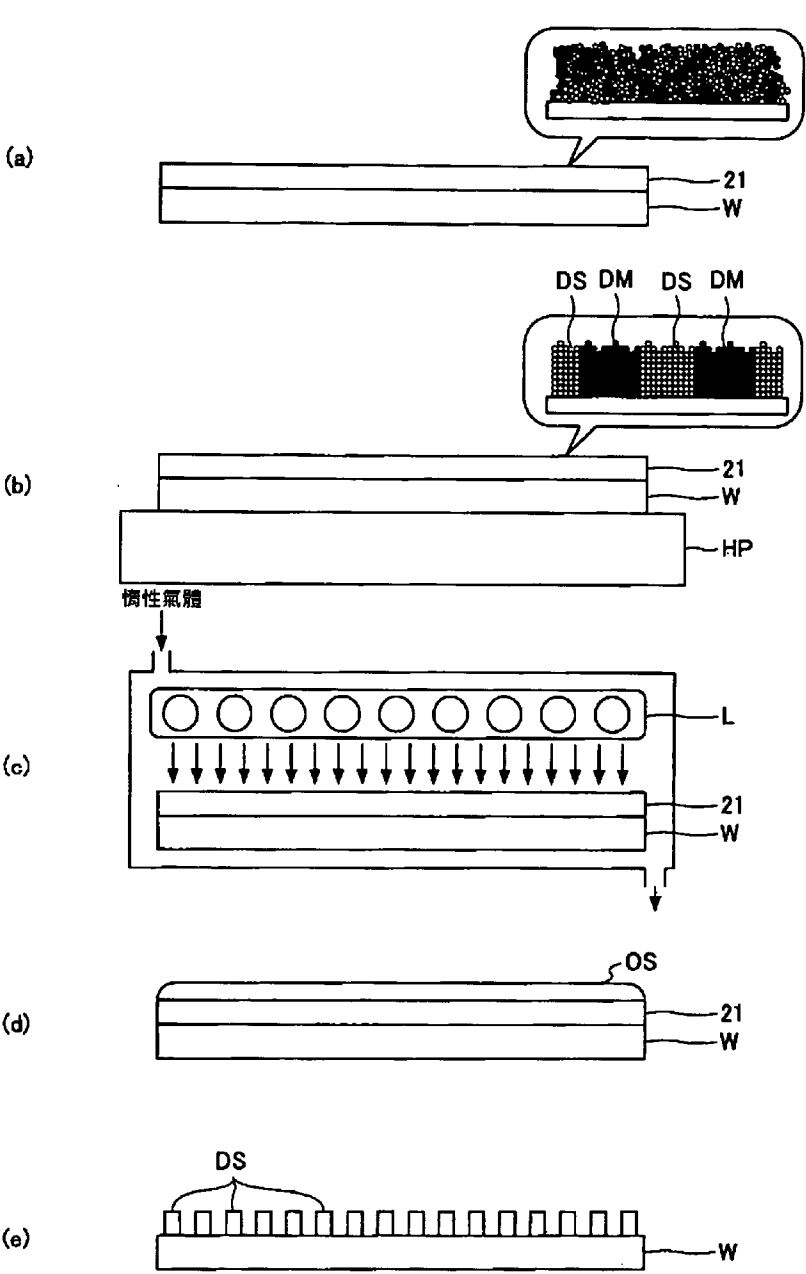
本發明旨在提供一種圖案形成方法、圖案形成裝置及電腦可讀取記憶媒體，可提升嵌段共聚物中 A 聚合物區域與 B 聚合物區域相對於有機溶劑之溶解度比。

其中藉由包含下列步驟之圖案形成方法達成上述課題：於基板形成包含至少 2 種類之聚合物的嵌段共聚物膜；加熱該嵌段共聚物膜；在惰性氣體氛圍下對經加熱之該嵌段共聚物膜照射紫外線；及對經照射紫外線之該嵌段共聚物膜供給有機溶劑。

To improve the ratio of the solubility, in organic solvents, of polymer domain A of a block copolymer to the solubility of polymer domain B of the block copolymer.

The above problem is solved by a pattern formation method comprising: a step to form a block copolymer film containing at least two kinds of polymers on a substrate; a step to heat the block copolymer film; a step to irradiate the heated block copolymer film with ultraviolet ray under an inert gas atmosphere; and a step to supply organic solvents to the block copolymer film that has been irradiated with ultraviolet rays.

指定代表圖：



符號簡單說明：

DM . . . PMMA 區域

DS . . . PS 區域

HP . . . 熱板

L . . . 光源

OS . . . 有機溶劑

W . . . 晶圓

21 . . . 嵌段共聚物膜

圖 1

發明摘要

※ 申請案號：102111688

※ 申請日：102.4.1

※ IPC 分類：

B05D 7/24 (2006.01)
 B05D 3/06 (2006.01)
 B05D 3/10 (2006.01)
 G03F 7/40 (2006.01)
 H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

圖案形成方法、圖案形成裝置及電腦可讀取記憶媒體

PATTERN FORMATION METHOD, PATTERN FORMATION DEVICE,
 AND COMPUTER READABLE STORAGE MEDIUM

【中文】

本發明旨在提供一種圖案形成方法、圖案形成裝置及電腦可讀取記憶媒體，可提升嵌段共聚物中 A 聚合物區域與 B 聚合物區域相對於有機溶劑之溶解度比。

其中藉由包含下列步驟之圖案形成方法達成上述課題：於基板形成包含至少 2 種類之聚合物的嵌段共聚物膜；加熱該嵌段共聚物膜；在惰性氣體氛圍下對經加熱之該嵌段共聚物膜照射紫外線；及對經照射紫外線之該嵌段共聚物膜供給有機溶劑。

【英文】

To improve the ratio of the solubility, in organic solvents, of polymer domain A of a block copolymer to the solubility of polymer domain B of the block copolymer.

The above problem is solved by a pattern formation method comprising: a step to form a block copolymer film containing at least two kinds of polymers on a substrate; a step to heat the block copolymer film; a step to irradiate the heated block copolymer film with ultraviolet ray under an inert gas atmosphere; and a step to supply organic solvents to the block copolymer film that has been irradiated with ultraviolet rays.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

DM...PMMA 區域

DS...PS 區域

HP...熱板

L...光源

OS...有機溶劑

W...晶圓

21...嵌段共聚物膜

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

圖案形成方法、圖案形成裝置及電腦可讀取記憶媒體

PATTERN FORMATION METHOD, PATTERN FORMATION DEVICE,
AND COMPUTER READABLE STORAGE MEDIUM

【技術領域】

【0001】

本發明係關於自我組織式(DSA)微影技術，關於利用此技術之圖案形成方法、圖案形成裝置及儲存有令圖案形成裝置實施圖案形成方法之電腦程式之電腦可讀取記憶媒體。

【先前技術】

【0002】

近年來，有人探討利用嵌段共聚物自我組織式排列之性質之自我組織式微影技術之實用化(例如專利文獻 1 及 2 以及非專利文獻 1)。自我組織式微影技術中，首先，例如塗布包含 A 聚合物鏈與 B 聚合物鏈之嵌段共聚物溶液於基板。其次，加熱基板後，相互隨機固溶之 A 聚合物鏈與 B 聚合物鏈即相分離，形成規則排列之 A 聚合物區域與 B 聚合物區域。接著，去除 A 聚合物區域與 B 聚合物區域中任一者以圖案化嵌段共聚物後，即形成呈既定圖案之遮罩。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0003】

【專利文獻 1】日本特開 2005-29779 號公報

【專利文獻 2】日本特開 2007-125699 號公報

【非專利文獻】

【0004】

【非專利文獻 1】K. W. Guarini, et al., "Optimization of Diblock Copolymer Thin Film Self Assembly", Advanced Materials, 2002, 14, No. 18, September 16, pp.1290-1294. (p. 1290, ll.31-51)

【發明內容】

【發明所欲解決之課題】

【0005】

作為如此之嵌段共聚物，已知例如 A 聚合物鏈係聚苯乙烯 (polystyrene:PS)，B 聚合物鏈係聚甲基丙烯酸甲酯 (poly(methyl methacrylate):PMMA) 之嵌段共聚物 (poly(styrene-block-methyl methacrylate):PS-b-PMMA)(專利文獻 1 等)。如上述，在晶圓上塗布 PS-b-PMMA，加熱晶圓後，相分離之 PS 區域與 PMMA 區域即規則排列。在此，例如去除 PMMA 區域以形成圖案時，宜使用 PMMA 區域溶解度高，PS 區域溶解度低，亦即相對於 PA 區域溶解度 PMMA 區域溶解度之比(溶解度比)大的有機溶劑等。此因溶解度比小時以有機溶劑形成之圖案中之 PS 區域薄，以此圖案為蝕刻遮罩蝕刻基底層時，有遮罩消失之虞。

【0006】

然而，也因為 PS 與 PMMA 皆係有機物，事實上溶解度比大的有機溶劑並不存在。

在此，例如專利文獻 1 中探討一方法，對塗布在基板上的嵌段共聚物照射電子線、 γ 線或 X 線等能量線，以水類溶媒或有機溶媒潤洗經照射之嵌段共聚物。對相分離之 PS-b-PMMA 照射能量線後，PMMA 之主鏈即會斷裂而易於溶於有機溶劑，故亦可增大溶解度比。然而，眾人雖期待盡量增大 A 聚合物區域與 B 聚合物區域之溶解度比，但不能說目前充分的溶解度比已被實現。

【0007】

鑑於上述情事，本發明提供一種圖案形成方法、圖案形成裝置及儲存有令圖案形成裝置實施圖案形成方法之電腦程式之電腦可讀取記憶媒體，可提升嵌段共聚物中 A 聚合物區域與 B 聚合物區域相對於有機溶劑之溶解度比。

【解決課題之手段】**【0008】**

依本發明第 1 態樣可提供一種圖案形成方法，包含下列步驟：
在基板形成包含至少 2 種類之聚合物的嵌段共聚物膜；
加熱該嵌段共聚物膜；
在惰性氣體氛圍下對經加熱之該嵌段共聚物膜照射紫外線；及
對經照射紫外線之該嵌段共聚物膜供給有機溶劑。

【0009】

依本發明第 2 態樣可提供一種圖案形成裝置，包含：
膜形成部，對基板供給包含嵌段共聚物之塗布液，在該基板上形成嵌段共聚物膜；
加熱部，對因該膜形成部形成有該嵌段共聚物膜之該基板進行加熱；
紫外線照射部，包含對內部供給惰性氣體之惰性氣體供給部，在惰性氣體氛圍下對經加熱之該嵌段共聚物膜照射紫外線；及
液體處理部，對經照射該紫外線之該嵌段共聚物膜供給有機溶劑。

【0010】

且依另一觀點之本發明係一種電腦可讀取記憶媒體，儲存有令圖案形成裝置實施上述圖案形成方法之電腦程式。

【發明之效果】**【0011】**

依本發明，可較以往更提升嵌段共聚物中 A 聚合物區域與 B 聚合物區域相對於有機溶劑之溶解度比。

【圖式簡單說明】**【0012】**

圖 1(a) (b) (c) (d) (e)係依本發明第 1 實施形態之圖案形成方法之說明圖。

圖 2(A) (B) (C) (D) (a) (b) (c) (d)係依本發明第 1 實施形態之圖案形成方法適用於形成電洞於基板時之例之說明圖。

圖 3(a) (b) (c) (d)係藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)顯示按照依本發明第 1 實施形態之圖案形成方法形成之電洞之俯視像。

圖 4(a) (b) (c)係藉由 SEM 顯示按照依本發明第 1 實施形態之圖案形成方法形成之電洞之剖面像。

圖 5 係顯示依本發明第 2 實施形態之圖案形成裝置之立體圖。

圖 6 係顯示圖 5 圖案形成裝置之俯視圖。

圖 7 係顯示圖 5 圖案形成裝置之另一立體圖。

圖 8 係顯示圖 5 圖案形成裝置液體處理單元之示意圖。

圖 9 係顯示圖 5 圖案形成裝置紫外線照射單元之示意圖。

圖 10 係顯示 PS、PMMA、PS-b-PMMA 相對於紫外線波長之吸收係數之曲線圖。

【實施方式】

【0013】

以下，參照附圖並同時說明關於本發明非限定例示之實施形態。附圖中，對同一或對應之零件或構件賦予同一或對應之參照符號，省略重複之說明。

【0014】

[第 1 實施形態]

參照圖 1 並同時說明關於依本發明第 1 實施形態之圖案形成方法。首先，準備聚苯乙烯(PS)-聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)嵌段共聚物(以下，PS-b-PMMA)溶解於有機溶媒之溶液(亦稱塗布液)。有機溶媒只要與構成 PS-b-PMMA 之 PS 及 PMMA 相溶性高無特別限定，可係例如甲苯、乙酸丙二醇單甲基醚酯(PGMEA)等。

【0015】

其次，藉由例如旋轉塗布法，在作為基板之半導體晶圓(以下僅稱晶圓)W 上塗布塗布液後，如圖 1(a)所示，即形成 PS-b-PMMA 膜 21。此膜 21 中，如圖 1(a)中之插入圖所示意顯示，PS 聚合物與 PMMA 聚合物相互隨機混合。

【0016】

接著，如圖 1(b)所示，藉由例如熱板 HP 加熱形成有 PS-b-PMMA 膜 21 之晶圓 W 至既定溫度後，於 PS-b-PMMA 即發生相分離。因此相分離，如圖 1(b)中之插入圖所示，PS 區域 DS 與 PMMA 區域 DM 交互排列。在此，以 PS 分子長之整數倍決定 PS 區域 DS 之寬，以 PMMA 分子長之整數倍決定 PMMA 區域 DM 之寬，故於 PS-b-PMMA 膜 21 中，PS 區域 DS 及 PMMA 區域 DM 以既定間距(PS 區域 DS 之寬+PMMA 區域 DM 之寬)重複排列。且以 PS 分子之聚合數決定 PS 區域 DS 之寬，以 PMMA 分子之聚合數決定 PMMA 區域 DM 之寬，故可藉由調整聚合數決定所希望之圖案。又，以既定圖案排列 PS-b-PMMA 之 PS 區域 DS 與 PMMA 區域 DM，故宜於晶圓 W 表面形成引導圖案。

【0017】

加熱結束後，如圖 1(c)所示意顯示，在氬(Ar)或氦(He)等稀有氣體或氮氣等惰性氣體氛圍下，例如藉由光源 L 對晶圓 W 上的 PS-b-PMMA 膜 21 照射紫外線。紫外線雖只要包含屬於紫外線區域之波長成分即無特別限定，但宜包含例如 200nm 以下之波長成分。且紫外線更宜包含可由 PMMA 吸收之 185nm 以下的波長成分。使用包含波長 200nm 以下的波長成分之紫外線時，作為光源 L，可適當使用發出波長 172nm 的紫外線之 Xe 準分子燈具。

【0018】

可想像對 PS-b-PMMA 膜 21 照射紫外線後，於 PS 即發生交聯反應，故 PS 難以溶入有機溶劑，另一方面，PMMA 中主鏈斷裂，故 PMMA 易於溶入有機溶劑。又，使用波長 172nm 之紫外線時，其照射強度(劑量)宜在約 180mJ 以下。此因若以大於 180mJ 之劑量對 PS-b-PMMA 膜 21 照射波長 172nm 之紫外線，其後對 PS-b-PMMA 膜 21 供給有機溶劑時有機溶劑即會易於滲透 PS 區域 DS，其結果導致 PS 區域 DS 膨潤，而難以去除 PMMA 區域 DM。且紫外線劑量大於 180mJ 時，PMMA 區域 DM 有變質凝固之虞，有難以溶解於有機溶劑之虞。

【0019】

又，晶圓 W 周圍氛圍中之氧濃度雖會因惰性氣體降低，但具體而言，如後述惰性氣體氛圍中之氧濃度只要在例如 400ppm 以下即可。

【0020】

其次，如圖 1(d)所示，對 PS-b-PMMA 膜 21 供給有機溶劑 OS。因有機溶劑 OS，膜 21 中之 PMMA 區域 DM 溶解，PS 區域 DS 留在晶圓 W 表面上。在此，作為有機溶劑 OS，可適當使用例如異丙醇(IPA)。

【0021】

經過既定時間後，晶圓 W 表面乾燥，如圖 1(e)所示，在晶圓 W 表面上獲得 PS 區域 DS 構成之圖案。

【0022】

其次，參照圖 2 並同時說明關於依本發明實施形態之圖案形成方法適用在於基板(例如矽晶圓)形成電洞(相當於接觸洞或介層洞)時之例。以下說明中，有時稱對 PS-b-PMMA 膜照射紫外線為曝光，稱藉由有機溶劑溶解 PMMA 區域為顯影。又，圖 2(A)至圖 2(D)係俯視圖，圖 2(a)至圖 2(d)係對應圖 2(A)至圖 2(D)，沿 I-I 線之剖面圖。

【0023】

首先，在晶圓 W 表面上形成光阻層 PL，如圖 2(A)及(a)所示於此光阻層 PL 形成複數電洞 H(圖 2 中，為求方便僅圖示一個電洞 H)。電洞 H 可藉由習知之光微影技術形成。電洞 H 之內徑可為例如約 90nm。

其次，例如作為溶媒使用甲苯，PS-b-PMMA 溶於此溶媒，藉此製作塗布液。塗布液中 PS-b-PMMA 之固形成分濃度可為例如 2 體積%。在上述光阻層 PL 及晶圓 W 上藉由例如旋轉塗布機塗布塗布液，形成 PS-b-PMMA 膜 21。在此，如圖 2(B)及(b)所示，以 PS-b-PMMA 膜 21 嵌入電洞 H。且此時 PS 與 PMMA 相互隨機混合。

【0024】

在例如熱板上以約 150℃至約 250℃之溫度，加熱形成有 PS-b-PMMA 膜 21 之晶圓 W 約 30 秒至約 10 分鐘期間後，PS 與 PMMA 即相分離。其結果，如圖 2(C)及(c)所示，沿電洞 H 內壁配置呈圓筒形狀之 PS 區域 DS，於 PS 區域 DS 中央配置呈圓柱形狀之 PMMA 區域 DM。

冷卻晶圓 W 至約室溫後，在惰性氣體氛圍下使用 Xe 準分子燈具對 PS-b-PMMA 膜 21 照射(曝光)紫外線(波長 172nm)例如約 10 秒至約 60 秒期間。

曝光後，例如於後述液體處理單元中，朝形成有 PS-b-PMMA 膜 21 之晶圓 W 滴入有機溶劑(例如 IPA)，在膜 21 上盛裝 IPA。例如經過約 30 秒至約 3 分鐘後，藉由使晶圓 W 旋轉使 IPA 乾燥。藉此，如圖 2(D)及(d)所示，形成由 PS 區域 DS 區劃之電洞 h。電洞 h 之內徑小於形成於光阻層 PL 之電洞 H(90nm)。電洞 h 之內徑可藉由 PS-b-PMMA 之 PS 與 PMMA 之混合比調整，本例中約為 30nm。若使用具有如此之電洞 h 之 PS-b-PMMA 膜 21 作為遮罩，蝕刻基底之晶圓 W，即可於晶圓 W 形成內徑與電洞 h 大致相等之電洞。如此按照依本實施形態之圖案形成方法，即可獲得內徑小於以習知之光微影技術可實現之極限尺寸(例如約 60nm)之電洞 h。

【0025】

其次，說明關於作為實施例 1 按照上述方法形成電洞 h(圖 2(D)及(d))，以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察之結果。本實施例中，使用氮氣，產生以紫外線(波長 172nm)使晶圓上的 PS-b-PMMA 膜曝光時之惰性氣體氛圍。且調整氮氣氛圍中之氧濃度為 6ppm、150ppm 及 400ppm。作為比較例，就在空氣氛圍下以紫外線(波長 172nm)使 PS-b-PMMA 膜 21 曝光之情形亦進行實驗。此等結果(SEM 像)顯示於圖 3。

【0026】

如圖 3(a)至(c)所示，在惰性氣體氛圍下以紫外線使 PS-b-PMMA 膜曝光時，PS 區域構成之電洞 h 開口。另一方面，如圖 3(d)所示，在空氣氛圍下以紫外線使 PS-b-PMMA 膜曝光時，相較於圖 3(a)至(c)所示之電洞，電洞內徑較小(注意圖 3(d)SEM 像之倍率大於圖 3(a)至(c)SEM 像之倍率)，且隨處可見未形成電洞處。可想像在含有高濃度氧之氛圍下(空氣中之氧濃度約為 20%)，PS-b-PMMA 膜因紫外線被過度氧化而變質，故 PMMA 區域難以溶出於 IPA 中。且參照圖 3(d)即知，表面(PS 區域表面)粗糙，故可想像 PS 區域亦過度被氧化而變質。

【0027】

另一方面，可想像在惰性氣體氛圍下，PMMA 過度氧化被抑制，故可防止 PS-b-PMMA 膜變質。特別是，參照圖 3(a)至(c)即可推測，只要惰性氣體氛圍中之氧濃度約在 400ppm 以下，於 PS 及 PMMA 雙方即不會因紫外

線發生變質。依以上結果，可理解在惰性氣體氛圍下以紫外線使 PS-b-PMMA 膜曝光之效果。

【0028】

其次，說明關於就於顯影前後 PMMA 區域之膜厚變化調查之結果。圖 4 係顯示按照上述方法形成之電洞剖面之 SEM 像。圖 4 係沿圖 2(D)中之 I-I 線使晶圓 W、光阻層 PL 及 PS 區域斷裂，自與斷裂面垂直之方向以 SEM 觀察之剖面像。惟電洞 H 內之 PS 區域經去除，非電洞 h 而係電洞 H 可被觀察。

【0029】

圖 4(a)顯示以 IPA 顯影前之剖面像，光阻層 PL 上 PS 區域 DS 之厚度約為 15nm。圖 4(b)顯示顯影後之剖面像。圖 4(b)中，光阻層 PL 上 PS 區域 DS 之厚度亦為約 15nm。亦即，PS 區域 DS 幾乎不溶解於 IPA。考慮到 PMMA 區域因顯影幾乎完全溶解，溶解度比(PMMA 之溶解度/PS 之溶解度)大致為無限大。

【0030】

且圖 4(c)顯示為進行比較，藉由反應性離子蝕刻(RIE)裝置以氧電漿使 PS-b-PMMA 膜顯影時之結果。如圖 4(c)所示，在光阻層 PL 上留下的 PS 區域 DS 之厚度約為 10nm。依此結果，以 RIE 氧電漿蝕刻之蝕刻速度比(PMMA 之蝕刻速度/PS 之蝕刻速度)約 7。依此等結果可說，依本實施形態之圖案形成方法相對於以 RIE 進行之顯影具有有意義之效果。

【0031】

[第 2 實施形態]

其次，參照圖 5 至圖 9，並同時說明關於為實施依第 1 實施形態之圖案形成方法(包含電洞形成方法)適當的依本發明第 2 實施形態之圖案形成裝置。圖 5 係顯示依本實施形態之圖案形成裝置 10 之概略立體圖，圖 6 係顯示圖案形成裝置 10 之概略俯視圖。參照圖 5 及圖 6 即知，圖案形成裝置 10 包含匣盒站 S1、處理站 S2 及介面站 S3。

【0032】

匣盒站 S1 中設有匣盒平台 23 與運送臂 22(圖 6)。匣盒平台 23 上擺放有可收納複數片(例如 25 片)晶圓 W 之複數(圖示例中為 4 個)匣盒 C。以下

說明中，為求方便，令匣盒 C 排列之方向為 X 方向，與其正交之方向為 Y 方向。

運送臂 22 為在匣盒平台 23 上的匣盒 C 與處理站 S2 之間傳遞晶圓 W，可昇降、沿 X 方向移動、沿 Y 方向伸縮、繞著鉛直軸旋轉。

【0033】

處理站 S2 結合匣盒站 S1 +Y 方向側。處理站 S2 中，沿 Y 方向配置 2 個塗布單元 32，在此等者上沿 Y 方向依下列順序配置液體處理單元 31 與紫外線照射單元 40(圖 5)。且參照圖 6 即知，相對於塗布單元 32 及液體處理單元 31 在+X 方向側配置架座單元 R1，相對於塗布單元 32 及紫外線照射單元 40 在+X 方向側配置架座單元 R2。架座單元 R1 及 R2 中，堆疊對應如後述對晶圓進行之處理之處理單元。

【0034】

於處理站 S2 之大致中央設有主運送機構 MA(圖 6)，主運送機構 MA 具有臂 71。臂 71 為相對於塗布單元 32、液體處理單元 31、紫外線照射單元 40 以及架座單元 R1 及 R2 各處理單元送入送出品圓 W，可昇降、沿 X 方向及 Y 方向移動、繞著鉛直軸旋轉。

【0035】

如圖 7 所示，架座單元 R1 中，沿縱方向排列加熱晶圓 W 之加熱單元 61、冷卻晶圓 W 之冷卻單元 62、疏水化晶圓表面之疏水化單元 63、包含暫時擺放晶圓 W 之平台之通過單元 64 與對準晶圓 W 之對準單元 65 等。且架座單元 R2 中沿縱方向排列加熱接著冷卻晶圓 W 之複數 CHP 單元 66，與包含暫時擺放晶圓 W 之平台之通過單元 67 等。又，架座單元 R1 及 R2 中各單元種類及排列不限於圖 7 所示，可變更為各種者。

【0036】

其次，參照圖 8 並同時說明關於液體處理單元 31。液體處理單元 31 包含框體 31C，於此框體 31C 內包含：

旋轉吸盤 2，以可旋轉之方式固持晶圓 W；

化學液供給噴嘴 5，可沿由旋轉吸盤 2 固持之晶圓 W 表面移動，對晶圓 W 供給(噴吐)有機溶劑；及

杯體 6，包圍由旋轉吸盤 2 固持之晶圓 W 外周，承接自化學液供給噴嘴 5 對晶圓 W 表面供給，因晶圓 W 旋轉而飛散之有機溶劑。

又，於框體 31C 一側壁設有晶圓 W 之送入送出口(不圖示)，此送入送出口可藉由閘門(不圖示)開合。

【0037】

杯體 6 形成爲例如下表面經封閉，上表面開口之圓筒狀。於杯體 6 底部設有排氣口 6a 與排液口 6b。排氣口 6a 與連接排氣泵等排氣裝置(不圖示)之排氣管 16 連接。且排液口 6b 與連接例如工廠排液部(不圖示)之排出管 17 連接，朝液體處理單元 31 外部排出由杯體 6 回收之有機溶劑。

【0038】

旋轉吸盤 2 連結例如伺服馬達 12，因伺服馬達 12 旋轉吸盤 2，與由旋轉吸盤 2 固持之晶圓 W 以既定旋轉速度旋轉。

【0039】

且設置支持並使晶圓 W 昇降之例如 3 個支持銷 14，俾包圍旋轉吸盤 2(圖 8 中圖示 2 個支持銷 14)。支持銷 14 可藉由例如缸筒等昇降驅動機構 15 通過形成於杯體 6 底部之穿通孔(不圖示)任意昇降。支持銷 14 可藉由昇降驅動機構 15 突出至高於旋轉吸盤 2 上表面之位置，可相對於旋轉吸盤 2 傳遞晶圓 W。

【0040】

化學液供給噴嘴 5 如圖 8 所示，由連結配置於杯體 6 外側，具有水平轉動及昇降功能之移動機構 20 之轉動·昇降臂 24 支持。藉由移動機構 20，化學液供給噴嘴 5 可在杯體 6 之外側位置(以虛線表示之位置)，與晶圓 W 中央上方之位置(以實線表示之位置)之間移動。且化學液供給噴嘴 5 經由化學液供給管 39C 連接儲存有機溶劑之化學液供給源 39，可對晶圓 W 供給由化學液供給源 39 供給之有機溶劑。且本實施形態中，化學液供給管 39C 連接分支管 39B，分支管 39B 連接添加劑供給源 39A。添加劑供給源 39A 中，儲存例如矽烷化劑等疏水化劑(後述)，可藉由切換未圖示之閥，對由化學液供給源 39 供給之有機溶劑添加疏水化劑。

又，當然可於化學液供給管 39C 及分支管 39B 設置調整有機溶劑及疏水化劑流量之流量調整器。

【0041】

於杯體 6 外側設置對由旋轉吸盤 2 固持之晶圓 W 供給潤洗液之潤洗液噴吐噴嘴 8。且於潤洗液噴吐噴嘴 8 設置待命部 8a。且潤洗液噴吐噴嘴 8 可與化學液供給噴嘴 5 同樣地藉由移動機構及轉動·昇降臂(不圖示)在晶圓 W 中央上方與待命部 8a 之間移動。且潤洗液噴吐噴嘴 8 經由潤洗液供給管(不圖示)連接設置於液體處理單元 31 外部之潤洗液供給源(不圖示)，藉此可對晶圓 W 供給由潤洗液供給源供給之潤洗液。

【0042】

塗布單元 32(圖 5)與液體處理單元 31 構成相同。惟化學液供給源 39 中儲存有例如 PS-b-PMMA 溶解於有機溶媒之溶液(塗布液)，由化學液供給噴嘴 5 供給 PS-b-PMMA。省略關於塗布單元 32 重複之說明。

【0043】

再參照圖 5 及圖 6 即知，處理站 S2 之+Y 方向側結合介面站 S3，介面站 S3 之+Y 方向側結合曝光裝置 200。形成參照圖 2 並同時說明之電洞 h 時，為形成光阻層 PL 之電洞 H 可使用曝光裝置 200。

【0044】

且介面站 S3 中配置運送機構 76(圖 6)。為在處理站 S2 內架座單元 R2 之通過單元 67(圖 7)與曝光裝置 200 之間送入送出品圓 W，運送機構 76 可昇降、沿 X 方向移動、沿 Y 方向伸縮、繞著鉛直軸旋轉。

【0045】

且如圖 6 所示，圖案形成裝置 10 中設有用來控制裝置整體動作之控制部 100。控制部 100 中，設有包含以 CPU(Central Processing Unit)或 MPU(Micro Processing Unit)等形成之處理器，控制圖案形成裝置 10 各零件或構件之製程控制器 100a、使用者介面部 100b 與記憶部 100c。

【0046】

使用者介面部 100b 以程序管理員為管理圖案形成裝置 10 而輸入操作指令之鍵盤，或表示圖案形成裝置 10 運轉狀況之顯示器等構成。

【0047】

記憶部 100c 中，儲存記憶有用來藉由製程控制器 100a 之控制實現以圖案形成裝置 10 實行之各種處理之控制程式(軟體)或處理條件資料等之配

方。又，因應所需，藉由來自使用者介面部 100b 之指示等自記憶部 100c 呼叫任意配方，令製程控制器 100a 實行，藉此在製程控制器 100a 控制下，令圖案形成裝置 10 實行所希望之功能，進行所希望之處理。亦即，程式作為實行例如後述圖案形成方法之手段控制電腦，俾圖案形成裝置 10 發揮功能。且程式(及處理條件資料等配方)儲存於電腦可讀取之程式記錄媒體 100d(例如硬碟、光碟、磁光碟、記憶卡、軟碟等)，經由既定輸入輸出(I/O)裝置(不圖示)安裝於記憶部 100c。或是亦可自例如伺服器裝置等其他裝置經由例如專用線路安裝於記憶部 100c。

【0048】

其次，參照圖 9 並同時說明紫外線照射單元 40。如圖 9 所示，紫外線照射單元 40 包含收納晶圓 W 之晶圓腔室 51，與對收納於晶圓腔室 51 內之晶圓 W 照射紫外線之光源腔室 52。

【0049】

晶圓腔室 51 包含框體 53、設於框體 53 頂棚部，紫外線可透射之透射窗 54 與擺放晶圓 W 之基座 57。透射窗 54 例如以石英玻璃形成。

【0050】

基座 57 呈圓板形狀，於內部具有加熱器 69。加熱器 69 連接溫度調整器 70，藉此調整基座 57 之溫度至既定溫度。且於基座 57 上表面，設有支持晶圓 W 之複數(例如 3 個)支持銷 58。基座 57 之直徑與晶圓 W 相等或稍大，宜藉由導熱係數高之例如碳化矽(SiC)或鋁形成。

【0051】

複數支持銷 58 具有抑制晶圓 W 被過度加熱，促進加熱後晶圓 W 之冷卻之功能。因此，支持銷 58 宜以例如導熱係數高達 $100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ 以上之材料，例如碳化矽(SiC)形成。又，為促進自晶圓 W 朝基座 57 導熱，不限於 3 個支持銷 58，亦可設置更多數支持銷 58。

【0052】

且如圖 9 所示，於底板 55 內部形成冷卻水流水路 55a。又，自冷卻水供給裝置 68 對流水路 55a 供給冷卻水，冷卻底板 55 整體至既定溫度。且設在底板 55 上，支持基座 57 之支柱 56 宜以例如鋁形成。

【0053】

且晶圓腔室 51 中設有：

昇降銷 59，穿通底板 55 及基座 57，藉由進行昇降動作在送入送出品圓 W 時自下方支持晶圓 W 並使其昇降；及

昇降機構 60，使昇降銷 59 昇降。

且於框體 53 一側壁形成晶圓 W 之送入送出口(不圖示)，通過此，藉由主運送機構 MA 之臂 71 將晶圓 W 送入晶圓腔室 51 內，自晶圓腔室 51 送出。於送入送出口設置閘門(不圖示)，送入送出口因閘門開合。閘門宜可以氣密方式封閉送入送出口。

【0054】

且於框體 53 之側壁設置惰性氣體導入口 51A，於框體 53 之底部設置惰性氣體排氣口 51B。惰性氣體導入口 51A 連接儲存(填充)惰性氣體之惰性氣體供給源 81，自惰性氣體供給源 81 通過惰性氣體導入口 51A 對晶圓腔室 51 內部供給惰性氣體。

【0055】

另一方面，配置於晶圓腔室 51 上方之光源腔室 52 包含對晶圓腔室 51 內之晶圓 W 照射紫外線之光源 L，與對光源 L 供給電力之電源 72。光源 L 收納於框體 73。為使自光源 L 放射之紫外線朝晶圓腔室 51 透射，於框體 73 底部設有照射窗 74。照射窗 74 以例如石英玻璃形成。來自光源 L 之紫外線經由照射窗 74 朝晶圓腔室 51 放射，透射過晶圓腔室 51 透射窗 54 之紫外線照射晶圓 W。

【0056】

如上述構成之紫外線照射單元 40 中，因塗布單元 32 形成在晶圓 W 上的 PS-b-PMMA 膜如以下受到加熱、曝光。亦即，藉由主運送機構 MA 之臂 71 將形成有 PS-b-PMMA 膜之晶圓 W 送入晶圓腔室 51，由昇降銷 59 承接，擺放在基座 57 上的支持銷 58 上。

主運送機構 MA 之臂 71 自晶圓腔室 51 退出後，閘門封閉，晶圓腔室 51 內與外部環境隔離。又，自惰性氣體供給源 81 朝晶圓腔室 51 內供給例如氮氣等惰性氣體既定時間後，殘留於晶圓腔室 51 內之空氣即被吹掃。藉此晶圓腔室 51 內為惰性氣體氛圍。

【0057】

在以惰性氣體吹掃晶圓腔室 51 內期間中，藉由基座 57 之加熱器 69，加熱由支持銷 58 支持之晶圓 W 至既定溫度。經過既定時間後，停止對加熱器 69 供給電力，晶圓 W 之熱即通過支持銷 58 及基座 57 傳至底板 55，晶圓 W 冷卻至例如約室溫(約 23°C)。

【0058】

晶圓 W 呈約室溫後，自電源 72 對光源 L 供給電力，自光源 L 放射紫外線。紫外線通過光源腔室 52 之照射窗 74 與晶圓腔室 51 之透射窗 54，在惰性氣體氛圍下對晶圓 W 表面照射。PS-b-PMMA 膜曝光所需之劑量以「照度×照射時間」決定，故例如宜通過預備實驗等決定對應紫外線照度之照射時間。

【0059】

照射既定時間紫外線後，以與送入晶圓 W 時相反之順序，自紫外線照射單元 40 送出品圓 W。其後，運送晶圓 W 至液體處理單元 31，在此藉由有機溶劑(例如 IPA)使 PS-b-PMMA 膜顯影。亦即，PMMA 區域溶解，獲得以 PS 區域構成之圖案。

按照依第 2 實施形態之圖案形成裝置 10，可適當實施依第 1 實施形態之圖案形成方法。亦即，藉由依第 1 實施形態之圖案形成方法所發揮之效果或優點亦可藉由依第 2 實施形態之圖案形成裝置 10 發揮。

【0060】

如以上說明，按照依本發明實施形態之圖案形成方法及圖案形成裝置，將因加熱而發生相分離，PS 區域及 PMMA 區域規則排列之 PS-b-PMMA 嵌段共聚物膜在惰性氣體氛圍下以紫外線使其曝光，藉由有機溶劑使其顯影，藉此可形成 PS 區域造成的微細圖案。且在惰性氣體氛圍下曝光，故可抑制因紫外線 PMMA 與氧過度反應。因此，可抑制 PMMA 變質，故可防止 PMMA 對有機溶劑溶解度之降低。其結果，對 IPA PMMA 之溶解度可高於 PS 之溶解度，可提升溶解度比。且在惰性氣體氛圍中以紫外線進行曝光，故亦可抑制因紫外線 PS 與氧過度反應，因此亦可抑制 PS 變質。因此，可更提升溶解度比。

【0061】

以上，雖參照本發明之較佳實施形態並同時說明本發明，但本發明不限定於上述實施形態，在申請專利範圍內所記載之本發明要旨範圍內，可變形、變更爲各種者。

【0062】

第 1 實施形態中雖已說明形成電洞之例，但依本發明實施形態之圖案形成方法亦可適用於形成直線與間隔圖案。此時，例如以 IPA 等有機溶劑，藉由顯影方式形成由 PS 區域構成之直線後，使基板乾燥時，有時會因 IPA 之表面張力造成直線崩塌。爲防止此情形，宜藉由在 IPA 中添加例如矽烷化劑等疏水化劑降低表面張力。作爲可添加於 IPA 之矽烷化劑，有例如三甲基矽基二甲胺(TMSDMA)，二甲基甲矽烷胺(DMSDMA)，三甲基矽烷基二乙胺(TMSDEA)，六甲基二矽氮烷(HMDS)，三甲基二矽氮烷(TMDS)。於有機溶劑添加疏水化劑時，亦可自依第 2 實施形態之塗布單元 32 之添加劑供給源 39A 通過分支管 39B 對有機溶劑添加疏水化劑，亦可於化學液供給源 39 預先儲存經添加疏水化劑之有機溶劑。

【0063】

且亦可在使用 IPA 等有機溶劑顯影後，使用表面張力更小之液體潤洗有機溶劑。作爲如此之液體，有例如甲醇或乙醇等醇。可自例如圖 8 液體處理單元 31 之潤洗液噴吐噴嘴 8 對晶圓 W 供給如此之液體。

【0064】

且上述實施形態中，作爲嵌段共聚物雖例示 PS-b-PMMA，但不限定於此，有例如聚丁二烯-聚二甲基矽氧烷、聚丁二烯-4-乙基吡啶、聚丁二烯-甲基丙烯酸甲酯、聚丁二烯-聚-t-甲基丙烯酸丁酯、聚丁二烯-t-丙烯酸丁酯、聚-t-甲基丙烯酸丁酯-聚-4-乙基吡啶、聚乙炔-聚甲基丙烯酸甲酯、聚-t-甲基丙烯酸丁酯-聚-2-乙基吡啶、聚乙炔-聚-2-乙基吡啶、聚乙炔-聚-4-乙基吡啶、聚異戊二烯-聚-2-乙基吡啶、聚甲基丙烯酸甲酯-聚苯乙烯、聚-t-甲基丙烯酸丁酯-聚苯乙烯、聚丙烯酸甲酯-聚苯乙烯、聚丁二烯-聚苯乙烯、聚異戊二烯-聚苯乙烯、聚苯乙烯-聚-2-乙基吡啶、聚苯乙烯-聚-4-乙基吡啶、聚苯乙烯-聚二甲基矽氧烷、聚苯乙烯-聚-N、N-二甲基丙烯醯胺、聚丁二烯-聚丙烯酸鈉、聚丁二烯-聚環氧乙炔、聚-t-甲基丙烯酸丁酯-聚環氧乙炔、聚苯乙烯-聚丙烯酸、聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸等。

【0065】

且作為使 PS-b-PMMA 膜顯影之有機溶劑，不限於 IPA，例如可使用甲醇，乙醇，丙酮，二甲苯等。又，如上述形成電洞之例時般，與光阻一齊使用嵌段共聚物時，作為有機溶劑宜使用 IPA。因光阻難以溶解於 IPA。

【0066】

且以有機溶劑使 PS-b-PMMA 膜顯影時，亦可對應使用之有機溶劑使有機溶劑昇溫。係 IPA 時，宜昇溫至例如 40℃ 至 60℃ 之溫度。藉由昇溫，可提高 PMMA 區域對有機溶劑之溶解度。

【0067】

上述實施形態中，作為紫外線光源 L 雖例示發出波長 172nm 之紫外線之 Xe 準分子燈具，但亦可使用例如發出波長 185nm 與波長 254nm 具有強烈峰值之紫外線之低壓紫外燈具(低壓水銀燈)，或發出波長 222nm 之單一波長光之 KrCl 準分子燈具。且亦可藉由發光頻譜例如自遠紫外線區域橫跨至真空紫外線區域，相對較寬之燈具，與例如遮蔽較約 230nm 之波長長之波長之波長截止濾光片構成光源 L。

【0068】

惟本發明中使用之紫外線波長為 172nm 最佳。圖 10 係顯示 PS、PMMA、PS-b-PMMA 相對於紫外線波長之吸收係數之曲線圖，依同曲線圖可知，為 193nm 時，PS-b-PMMA 整體顯示較高之吸收係數。然而，為 193nm 時，PMMA 本身之吸收係數極低，因此實際上，為該 193nm 時，PMMA 中主鏈之斷裂反應進展地慢，結果處理需耗費時間。

【0069】

關於此點，為 172nm 時，PS、PMMA 雙方皆顯示較高之吸收係數，PS 中之交聯反應、PMMA 中主鏈之分離反應皆相對進展較快。因此，較 193nm 時可更縮短處理時間。又，依同曲線圖，以較 172nm 短之波長 PS、PMMA 雙方雖亦可同時獲得相對較高之吸收係數，但波長若變短，紫外線照射氛圍需更低氧濃度，例如為 160nm 時，需呈幾乎真空之狀態。另一方面，如已述，172nm 之紫外線在例如氮氣等惰性氣體氛圍下已夠充分。且作為光源使用 Xe 氣體填充燈具，藉此與水銀燈不同，可獲得單一波長者，能量效率亦佳。

因此，鑑於此等情事，本發明中使用之紫外線波長為 172nm 最佳。

【0070】

且照射紫外線之時間可對應使用之嵌段共聚物、嵌段共聚物之膜厚、使用之紫外線強度等適當調整。

【0071】

且第 2 實施形態中，雖已說明組裝有液體處理單元 31 與紫外線照射單元 40 之圖案形成裝置 10，但液體處理單元 31 與紫外線照射單元 40 亦可不組裝於圖案形成裝置 10，與圖案形成裝置 10 個別分開地設置。且於另一實施形態中，亦可一體構成液體處理單元 31 與紫外線照射單元 40。依又一實施形態之圖案形成裝置亦可藉由組合液體處理單元 31、塗布單元 32 與紫外線照射單元 40 構成。且紫外線照射單元 40 之基座 57 雖包含加熱器 69，於紫外線照射單元 40 內加熱嵌段共聚物膜，但加熱嵌段共聚物膜之加熱部亦可不設於紫外線照射單元 40 內，與紫外線照射單元 40 別個設置。

【符號說明】

【0072】

C...匣盒

DM...PMMA 區域

DS...PS 區域

H、h...電洞

HP...熱板

L...光源

MA...主運送機構

OS...有機溶劑

PL...光阻層

R1、R2 架座單元

S1...匣盒站

S2...處理站

S3...介面站

W...晶圓

- 2...旋轉吸盤
- 5...化學液供給噴嘴
- 6...杯體
- 6a...排氣口
- 6b...排液口
- 8...潤洗液噴吐噴嘴
- 8a...待命部
- 10...圖案形成裝置
- 12...伺服馬達
- 14...支持銷
- 15...昇降驅動機構
- 16...排氣管
- 17...排出管
- 20...移動機構
- 23...匣盒平台
- 24...轉動·昇降臂
- 21...嵌段共聚物膜
- 22...運送臂
- 31...液體處理單元
- 31C...框體
- 32...塗布單元
- 39...化學液供給源
- 39A...添加劑供給源
- 39B...分支管
- 39C...化學液供給管
- 40...紫外線照射單元
- 51...晶圓腔室
- 51A...惰性氣體導入口
- 51B...惰性氣體排氣口
- 52...光源腔室

- 53...框體
- 54...透射窗
- 55...底板
- 55a...流水路
- 56...支柱
- 57...基座
- 58...支持銷
- 59...昇降銷
- 60...昇降機構
- 61...加熱單元
- 68...冷卻水供給裝置
- 62...冷卻單元
- 69...加熱器
- 63...疏水化單元
- 70...溫度調整器
- 64...通過單元
- 65...對準單元
- 66...CHP 單元
- 67...通過單元
- 71...臂
- 72...電源
- 73...框體
- 74...照射窗
- 76...運送機構
- 81...惰性氣體供給源
- 100...控制部
- 100a...製程控制器
- 100b...使用者介面部
- 100c...記憶部
- 100d...程式記錄媒體

200...曝光裝置

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

1. 一種圖案形成方法，包含下列步驟：
在基板形成包含至少 2 種類之聚合物的嵌段共聚物膜；
加熱該嵌段共聚物膜；
在惰性氣體氛圍下對經加熱之該嵌段共聚物膜照射紫外線；及
對經照射紫外線之該嵌段共聚物膜供給有機溶劑；
且該紫外線包含 200nm 以下之波長成分。
2. 一種圖案形成方法，包含下列步驟：
在基板形成包含至少 2 種類之聚合物的嵌段共聚物膜；
加熱該嵌段共聚物膜；
在惰性氣體氛圍下對經加熱之該嵌段共聚物膜照射紫外線；及
對經照射紫外線之該嵌段共聚物膜供給有機溶劑；
且該惰性氣體中之氧濃度在 400ppm 以下。
3. 如申請專利範圍第 2 項之圖案形成方法，其中：
該紫外線包含 200nm 以下之波長成分。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之圖案形成方法，其中：
於該有機溶劑添加疏水化劑。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之圖案形成方法，其中：
該有機溶劑係異丙醇。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之圖案形成方法，其中：
更包含下列步驟：
在將該嵌段共聚物膜形成於該基板前，先於該基板形成具有凹部之光阻層。
7. 一種圖案形成裝置，包含：
膜形成部，對基板供給包含嵌段共聚物之塗布液，在該基板上形成嵌段共聚物膜；
加熱部，對藉由該膜形成部而形成有該嵌段共聚物膜之該基板進行加熱；
紫外線照射部，包含對內部供給惰性氣體之惰性氣體供給部，在惰性氣體氛圍下對經加熱之該嵌段共聚物膜照射紫外線；及

液體處理部，對經照射該紫外線之該嵌段共聚物膜供給有機溶劑。

8. 如申請專利範圍第 7 項之圖案形成裝置，其中：

該加熱部設於該紫外線照射部內。

9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之圖案形成裝置，其中：

該紫外線照射部包含發出包含 200nm 以下波長成分之紫外線之光源。

10. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之圖案形成裝置，其中：

該惰性氣體供給部儲存有含氧濃度在 400ppm 以下之惰性氣體。

11. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之圖案形成裝置，其中：

於該液體處理部設置儲存有該有機溶劑之第 1 供給源。

12. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之圖案形成裝置，其中：

於該液體處理部設置儲存有疏水化劑之第 2 供給源，

該第 2 供給源與該第 1 供給源以既定配管連接。

13. 一種電腦可讀取記憶媒體，記憶有電腦程式，該電腦程式控制如申請專利範圍第 7 至 12 項中任一項之圖案形成裝置，俾令該圖案形成裝置實行如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之圖案形成方法。

圖式

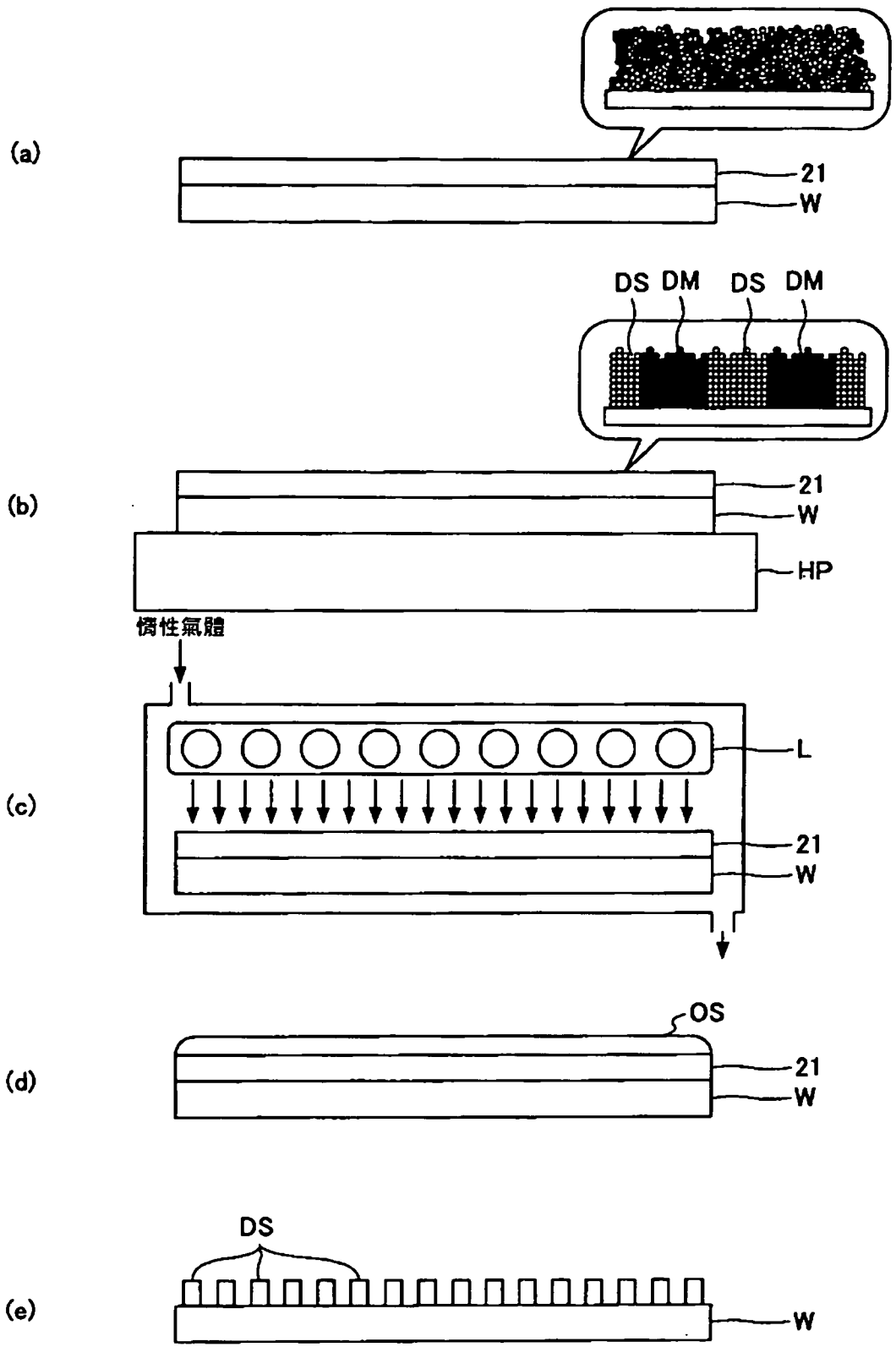


圖 1

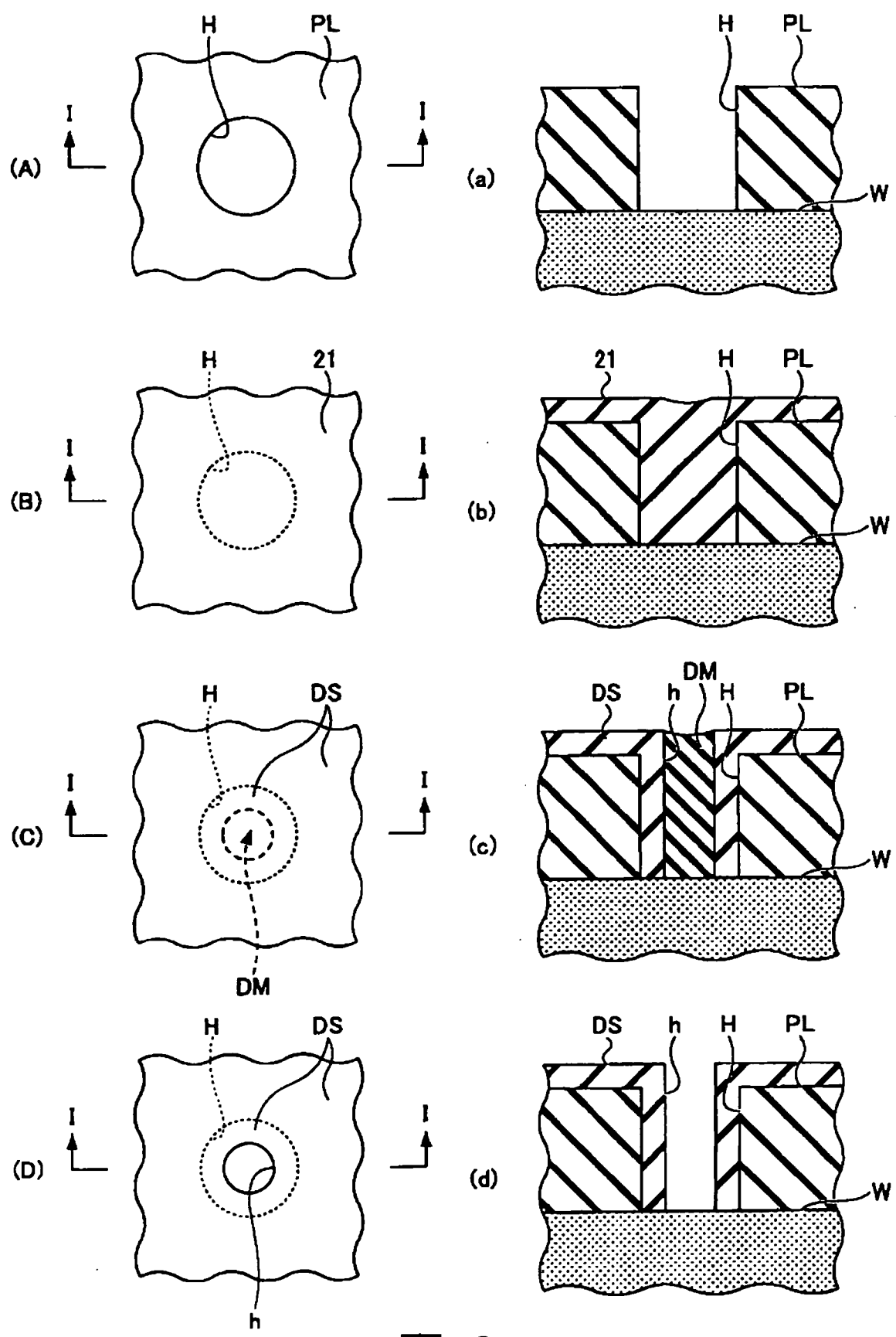
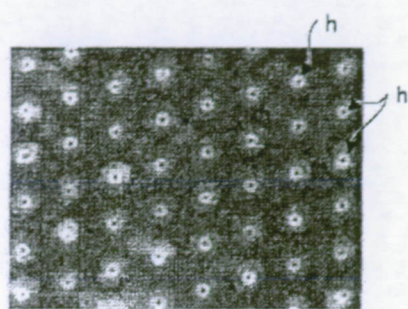
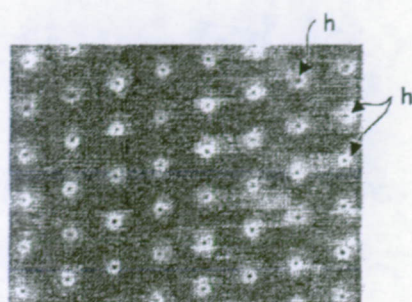


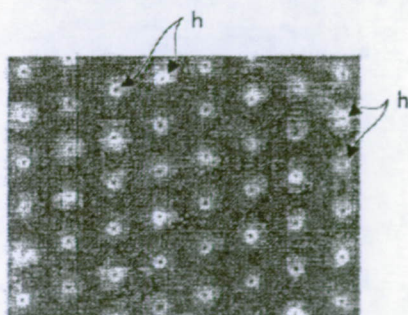
圖 2



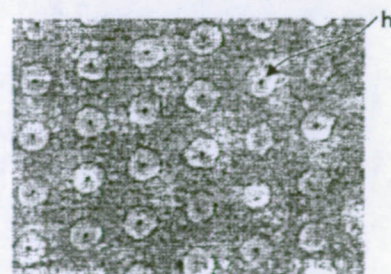
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 3

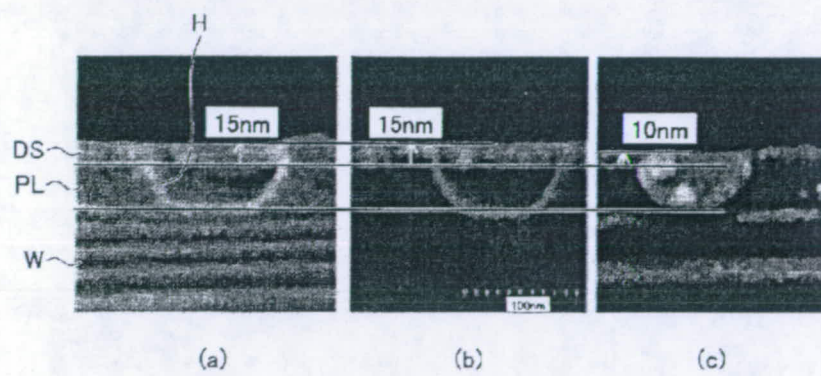


圖 4

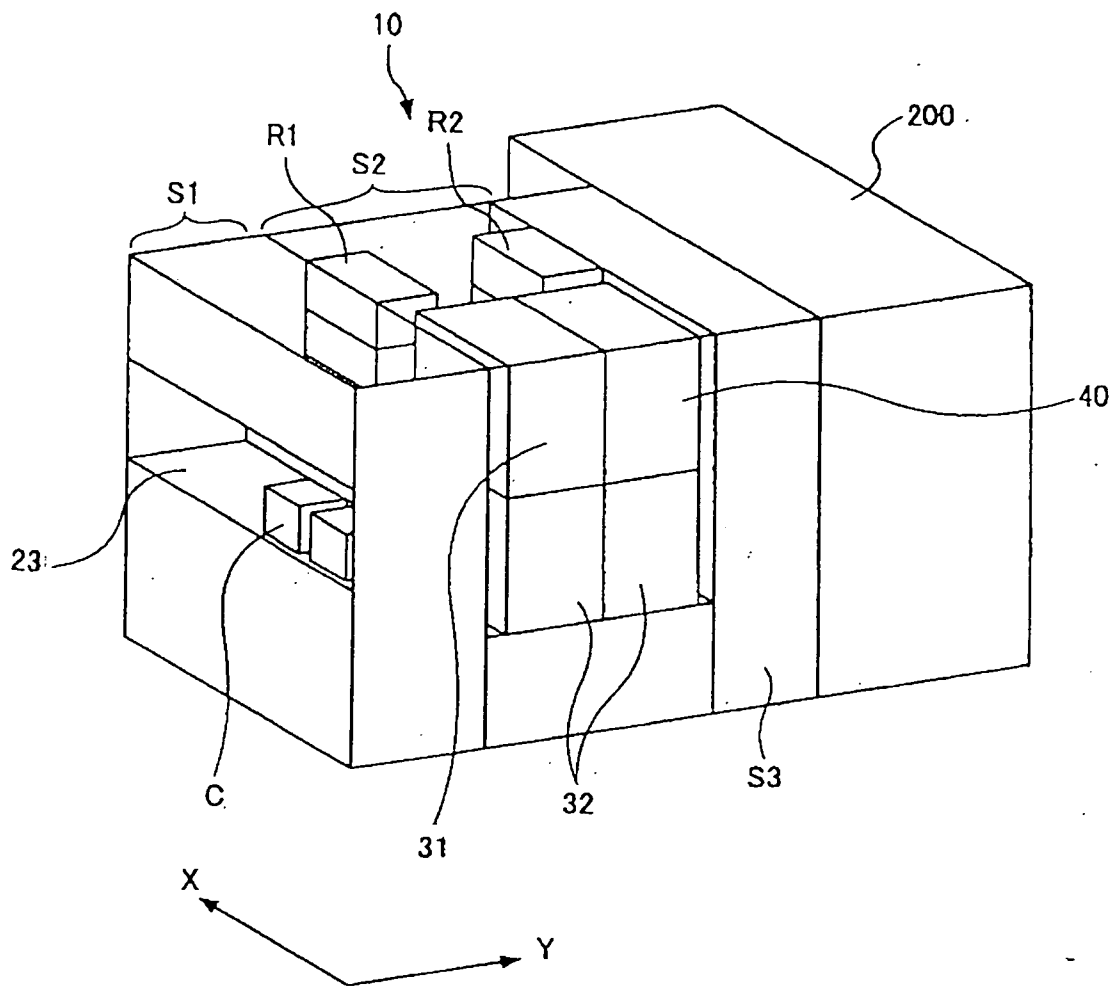


圖 5

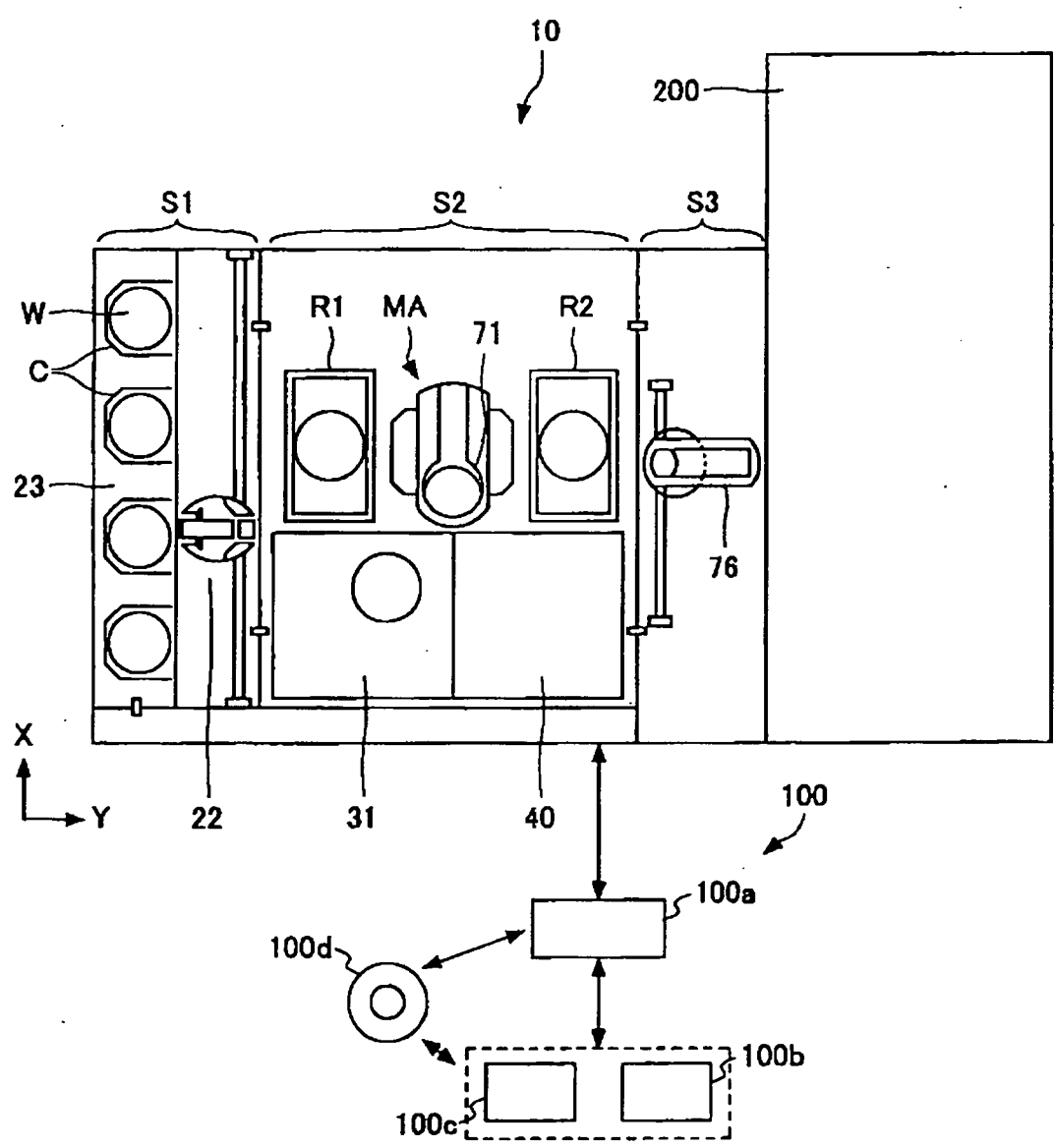


圖 6

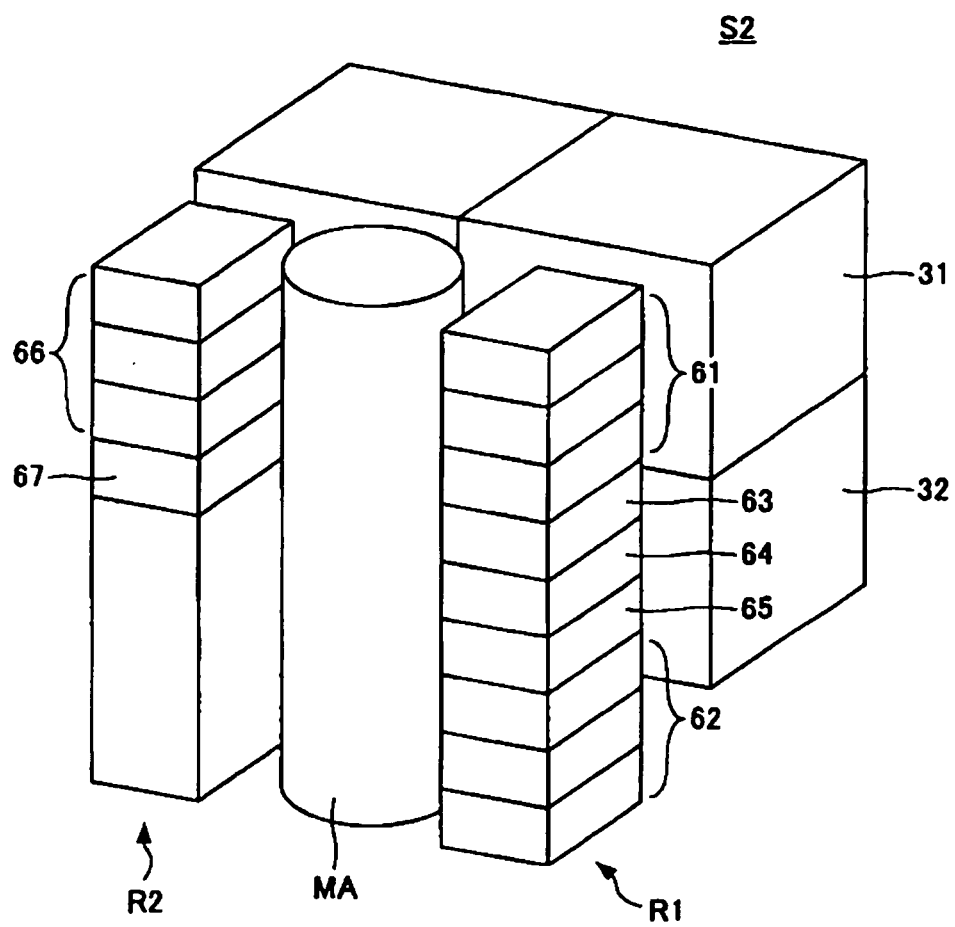


圖 7

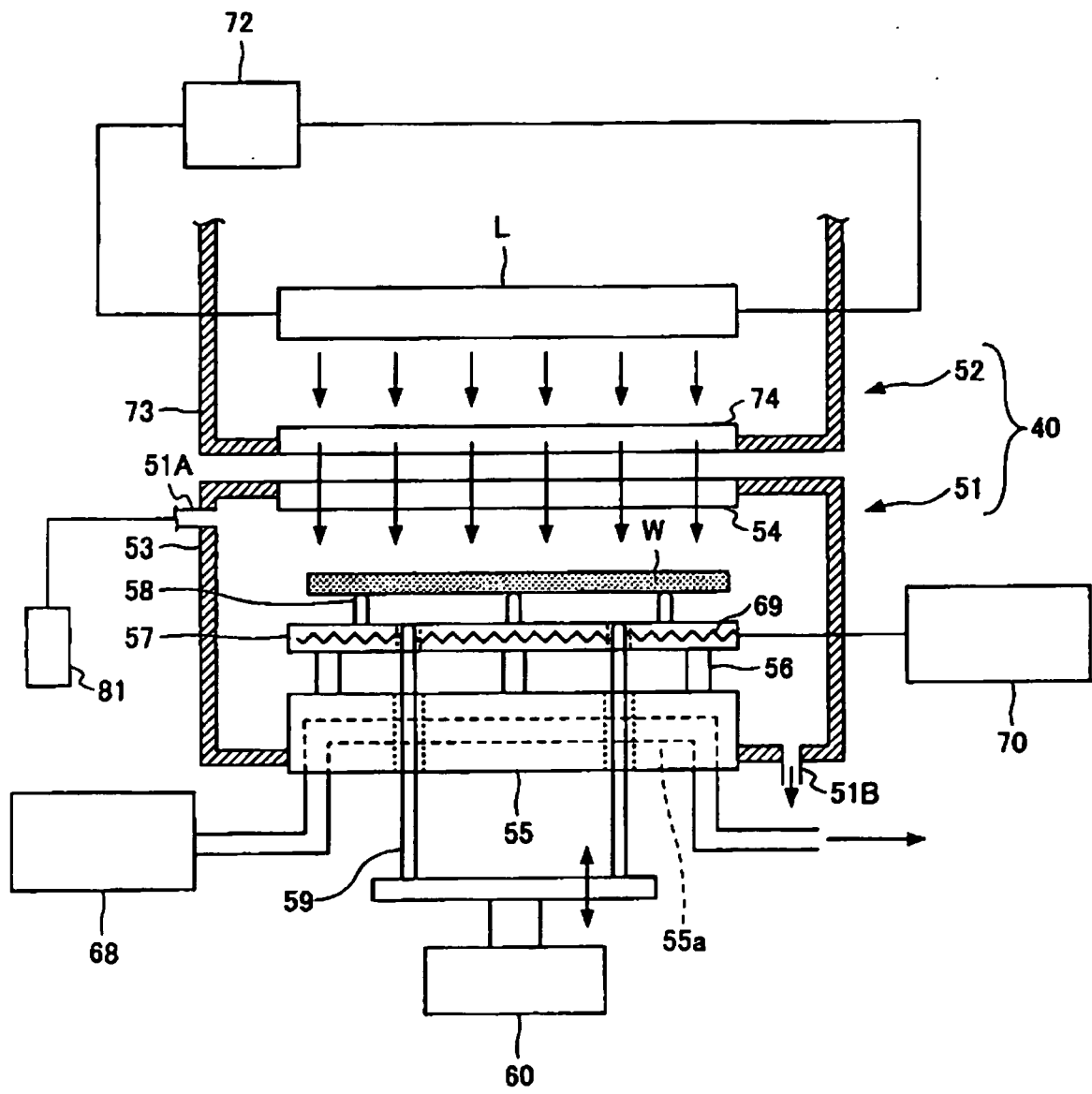


圖 9

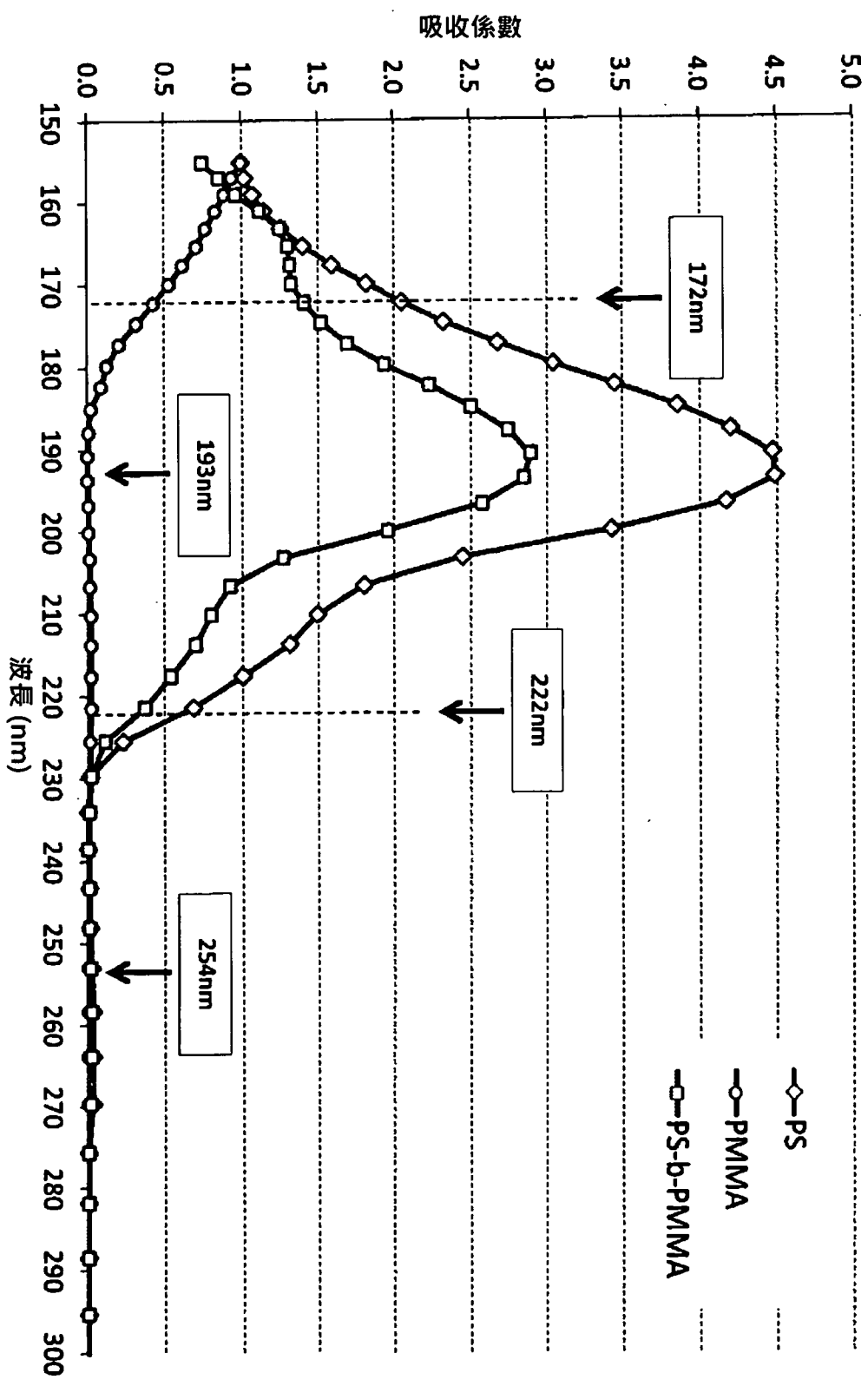


圖 10