



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106168737 B

(45)授权公告日 2020.04.28

(21)申请号 201510859835.7

(22)申请日 2015.11.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106168737 A

(43)申请公布日 2016.11.30

(30)优先权数据
62/163,103 2015.05.18 US
14/812,521 2015.07.29 US

(73)专利权人 台湾积体电路制造股份有限公司
地址 中国台湾新竹市新竹科学工业园区力行六路八号

(72)发明人 郑雅玲 张庆裕

(74)专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006

代理人 徐金国

(51)Int.Cl.
G03F 7/004(2006.01)
G03F 7/00(2006.01)

(56)对比文件
US 2013323647 A1,2013.12.05,

审查员 王桂丽

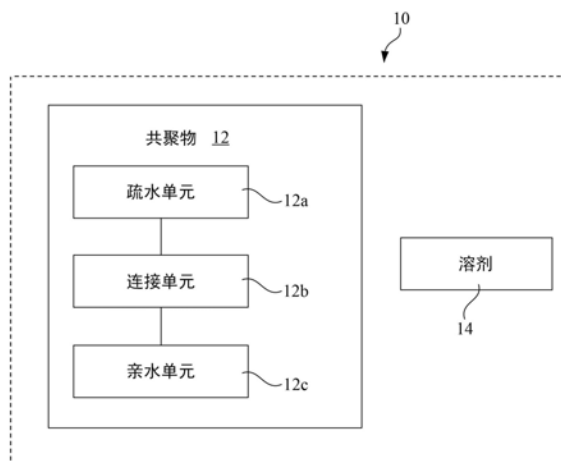
权利要求书4页 说明书7页 附图15页

(54)发明名称

化学增幅光阻材料、共聚物及微影方法

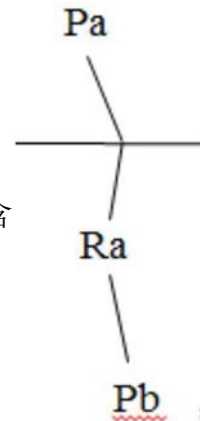
(57)摘要

本发明提供一种化学增幅光阻材料、共聚物及微影方法。敏感材料包含一共聚物，共聚物包括聚合物单元，聚合物单元包括：疏水单元；亲水单元，亲水单元包含酸产生剂；以及连接单元，连接单元接合于疏水单元与亲水单元之间，连接单元包含遇酸不稳定基团。当以此敏感材料作为光阻，在微影工艺期间的酸扩散会受到连接单元的抑制。



1. 一种共聚物,其特征在于,包含:
一疏水单元,位于该共聚物的一端;

一亲水单元,位于该共聚物的另一端,该亲水单元包含



且具有一酸产生

剂基团;以及

一连接单元,接合于该疏水单元及该亲水单元之间,该连接单元包含一遇酸不稳定基团,其中:

当该疏水单元的一体积分率的范围在40vol%与60vol%之间;

该亲水单元的一体积分率的范围在40vol%与60vol%之间;以及

该连接单元的一体积分率的范围在0vol%与20vol%之间,该共聚物形成平行条的图案;或

当该疏水单元的一体积分率的范围在60vol%与90vol%之间;

该亲水单元的一体积分率的范围在10vol%与40vol%之间;以及

该连接单元的一体积分率的范围在0vol%与20vol%之间,该共聚物形成圆柱状的图案,且

其中:

Ra包含选自以下化学基团的一化学基团,该化学基团具有一长度范围在0与12个碳单位之间的碳链:羰基、醚基及酰胺基;

Pa包含选自以下极性基团的一极性基团:H、卤素、饱和、不饱和、直链、支链或环状的具有一长度范围在1与16个碳单位之间的烷基,以及具有一长度范围在1与16个碳单位之间的碳链的下述基团:烷氧基、氟烷基、氟烷氧基、羰基、羟基、羧基、酯基、醚基、羟基、酰胺基、胺基、亚胺基、酰亚胺、硝酸盐基、腈基及端基;以及

Pb包含从以下光酸产生剂选择的一者:重氮盐、磷盐、铈盐、碘盐、酰亚胺磺酸盐、肟磺酸盐、重氨基二砷、二砷及邻硝基苄基磺酸盐。

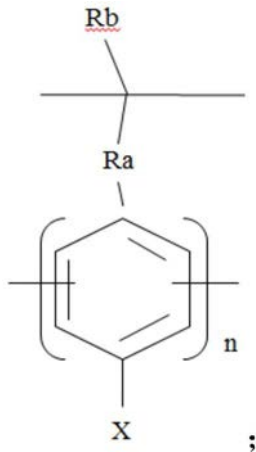
2. 根据权利要求1所述的共聚物,其特征在于,该酸产生剂基团包含一光酸产生剂,该光酸产生剂对曝露于一能源做出反应而产生酸。

3. 根据权利要求2所述的共聚物,其特征在于,该能源产生选自以下能源的一种能量:辐射能,包括可见光、紫外线辐射、X射线辐射或热能;电子能,包括来自一离子束或一电子束的能量;以及机械能。

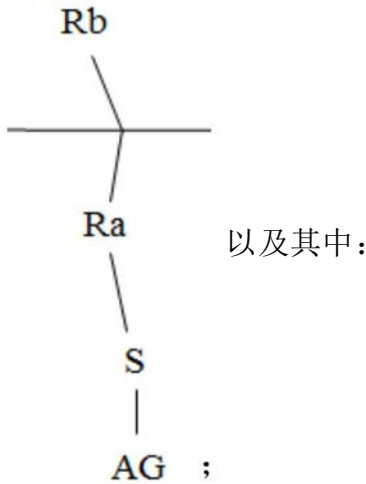
4. 根据权利要求2所述的共聚物,其特征在于,在与酸进行反应时,该遇酸不稳定基团从非极性变换为极性。

5. 根据权利要求1所述的共聚物,其特征在于:

该疏水单元包括:



该连接单元包括:



Ra包含选自以下化学基团的一化学基团,该化学基团具有一长度范围在0与12个碳单位之间的碳链:羰基、醚基及酰胺基;

Rb包含选自以下化学基团的一者的一化学基团:H及CH₃;

X包含选自以下化学基团的一化学基团:H、卤素、饱和、不饱和、直链、支链或环状的具有一长度范围在1与12个碳单位之间的烷基,以及具有一长度范围在1与12个碳单位之间的碳链的下述基团:烷氧基、氟烷基、氟烷氧基、羰基、羟基、羧基、酯基、醚基、酰胺基、胺基、亚胺基、酰亚胺基、硝酸盐基、腈基及端基;

S代表羰基;以及

AG包含选自以下化学基团的一化学基团:芳香环、二维或三维碳环、H、卤素、饱和、不饱和、直链、支链或环状的具有一长度范围在1与16个碳单位之间的烷基,以及具有一长度范围在1与16个碳单位之间的碳链的下述基团:烷氧基、氟烷基、氟烷氧基、羰基、羟基、羧基、酯基、醚基、羟基、酰胺基、胺基、亚胺基、酰亚胺基、硝酸盐基、腈基及端基,且以上这些化学基团具有一长度范围在1与16个碳单位之间的碳链。

6. 一种微影方法,其特征在于,该方法包含:

涂覆一第一共聚物层在一基板上;

涂覆一第二共聚物层在该第一共聚物层上,其中该第一共聚物层和该第二共聚物层各

自包含：

一疏水单元；

一亲水单元，包含一酸产生剂基团；以及

一连接单元，该连接单元接合于该疏水单元与该亲水单元之间，该连接单元包含一遇酸不稳定基团；

其中该第一共聚物层的该疏水单元、该亲水单元和该连接单元各自的一体积分率在20vol%与40vol%的范围之间；

其中该第二共聚物层的该疏水单元的一体积分率在60vol%与90vol%的范围之间，该第二共聚物层的该亲水单元的一体积分率在10vol%与40vol%的范围之间，以及该第二共聚物层的该连接单元的一体积分率在20vol%以下；

预烘烤该第一共聚物层和该第二共聚物层，使该第二共聚物层通过自组装，分开为一非极性微相区域和一极性微相区域的形态，且该第一共聚物层保持预烘烤前的形态；

曝光该第二共聚物层，以在曝光的特征内该极性微相区域中产生酸；

后烘烤该第一共聚物层和该第二共聚物层，使酸扩散至包含该些遇酸不稳定基团并与曝光的极性微相区域相邻的该第二共聚物层的区域中，该酸扩散在非极性微相区域中受抑制；以及

显影该第二共聚物层。

7. 根据权利要求6所述的微影方法，其特征在于，该第一共聚物层更包含一金属合金。

8. 根据权利要求6所述的微影方法，其特征在于，该形态为一圆柱状形态。

9. 根据权利要求6所述的微影方法，其特征在于，显影该第二共聚物层的步骤包含将一图像转印至该第二共聚物层，该图像为该曝光的特征及该自组装共聚物的该形态的一叠加。

10. 根据权利要求9所述的微影方法，其特征在于，显影该第二共聚物层的步骤进一步包含在一水溶剂中显影该第二共聚物层，其中该转印的图像为一正型图像。

11. 根据权利要求9所述的微影方法，其特征在于，显影该第二共聚物层的步骤进一步包含在一有机溶剂中显影该第二共聚物层，其中该转印的图像为一负型图像。

12. 一种化学增幅光阻材料，其特征在于，包含：

一溶剂；以及

一第一共聚物层和一第二共聚物层彼此堆叠，各自包含：

一疏水单元，该疏水单元包含一稳定基团；

一亲水单元，该亲水单元包含一酸产生剂基团；及

一连接单元，该连接单元接合于该疏水单元与该亲水单元之间，该连接单元包含一遇酸不稳定基团，其中该第一共聚物层的该疏水单元、该亲水单元和该连接单元各自的一体积分率在20vol%与40vol%的范围之间，该第二共聚物层的该疏水单元的一体积分率在60vol%与90vol%的范围之间，该第二共聚物层的该亲水单元的一体积分率在10vol%与40vol%的范围之间，以及该第二共聚物层的该连接单元的一体积分率在20vol%以下；

其中该化学增幅光阻用于：

在一曝光工艺期间经由该酸产生剂基团产生酸；

在一后曝光烘烤工艺期间，经由该遇酸不稳定基团进行催化酸反应；及

在该后曝光烘烤工艺期间经由该稳定基团抑制酸扩散。

化学增幅光阻材料、共聚物及微影方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学增幅光阻材料、共聚物及微影方法。

背景技术

[0002] 半导体技术不断发展,特征尺寸愈来愈小,小至65纳米、45纳米甚至更小。用于生产小特征尺寸的光阻材料不再满足解析度及工艺的要求。例如,藉由紫外光通过掩膜照射涂覆于基板表面上的现有的正型(positive tone)光阻,在曝光区域产生质子酸。随后,将后曝光烘烤工艺应用于基板,以增强酸增幅,且光阻的酸性反应引起曝光区域中的极性转换。将显影剂冲洗应用于光阻,溶解曝光区域中的光阻。然而,由于酸扩散,尤其是后曝光烘烤期间的酸扩散,此光阻及其相应方法有缺陷,导致未曝光区域中存有酸,从而导致低成像对比度及成像品质降低。例如,由于酸扩散,很难使用当前的微影技术转印诸如金属线的窄沟道图案及诸如通孔的窄列图案。因此,需要一种方法及材料改良成像对比度及微影图案转印的品质。

发明内容

[0003] 本发明的一态样为一种共聚物,包含:一疏水单元;一亲水单元,亲水单元包含一酸产生剂基团;以及一连接单元,连接单元接合于疏水单元及亲水单元的间,连接单元包含一遇酸不稳定基团。

[0004] 本发明的另一态样为一种微影方法,包含:在一基板上形成一光阻层,光阻层包含复数个自组装共聚物,这些自组装共聚物分为非极性 & 极性微相区域的一形态,各这些共聚物包含:一疏水单元,疏水单元在一非极性微相区域中形成;一亲水单元,亲水单元在一极性微相区域中形成,亲水单元包含一酸产生剂基团;以及一连接单元,连接单元接合于疏水单元与亲水单元之间,连接单元包含一遇酸不稳定基团;曝光光阻层,以在曝光的特征内极性微相区域中产生酸;烘烤光阻层,使酸扩散至包含这些遇酸不稳定基团并与曝光的极性微相区域相邻的区域,酸扩散在非极性微相区域中受抑制;以及显影光阻层。

[0005] 本发明的又一态样为一种化学增幅光阻材料,包含:一溶剂;以及一共聚物,共聚物包含:一疏水单元,疏水单元包含一稳定基团;一亲水单元,亲水单元包含一酸产生剂基团;以及一连接单元,连接单元接合于疏水单元与亲水单元之间,连接单元包含一遇酸不稳定基团,其中化学增幅光阻是用于:在一曝光工艺期间经由酸产生剂基团产生酸;在一后曝光烘烤(post-exposure bake,PEB)工艺期间,经由遇酸不稳定基团进行催化酸反应;以及在后曝光烘烤工艺期间经由稳定基团抑制酸扩散。

[0006] 以下结合附图和具体实施例对本发明进行详细描述,但不作为对本发明的限定。

附图说明

[0007] 搭配相对应的图示阅读下列详细的叙述,可以更清晰地了解本案发明的一些方面,应该注意的是,根据在工业中的标准惯例,多种特征并不会依实际的尺寸来绘制,事实

上,为了更清楚地进行讨论,多种特征的尺寸可能被任意的增大或缩小。

[0008] 图1为根据另一实施例中本发明的态样的敏感材料的方框图;

[0009] 图2绘示根据一实施例之共聚物的化学式;

[0010] 图3为绘示微影图案化制程之方法之一实施例的流程图;以及

[0011] 图4、图5、图6、图7、图8a、图8b、图9、图10、图11、图12、图13a、图13b、图14、图15、图16、图17、图18a、图18b、图19、图20、图21、图22、图23a及图23b为根据多种实施例在图3的微影工艺的多个制造阶段期间的结构的简化图。

[0012] 其中,附图标记

[0013] 10:敏感材料

[0014] 12:共聚物

[0015] 12a:疏水单元

[0016] 12b:连接单元

[0017] 12c:亲水单元

[0018] 14:溶剂

[0019] 30:方法

[0020] 31、32、33、34、35a、35b:步骤

[0021] 42:中性层

[0022] 44:共聚物光阻层

[0023] 52:极性条

[0024] 52':条

[0025] 54:非极性条

[0026] 62:曝光特征

[0027] 64:未曝光特征

[0028] 82:窄沟道

[0029] 84:窄线

[0030] 102:圆柱体

[0031] 102':圆柱体

[0032] 104:非极性矩阵

[0033] 132:窄孔

[0034] 134:窄圆柱体

具体实施方式

[0035] 应了解,以下揭示案提供用于实施多个实施例的不同特征的许多不同实施例或范例。在下文中描述元件及布置的特定范例,以简化本发明。当然,此些仅为范例,而不意欲为限制。例如,以下描述中,第二特征上面或上方的第一特征的形成可能包括以下实施例:第一及第二特征以直接接触的方式形成;及在第一特征与第二特征之间形成额外的特征,以使得第一特征及第二特征不直接接触。此外,在多个范例中本发明可能重复元件符号及/或字母。此重复是为达简化和清晰的目的,而就其本身而言,此重复并不表示多个实施例及/或讨论的设置之间的关系。

[0036] 图1为根据另一实施例中本发明的态样图示敏感材料10的方框图。

[0037] 敏感材料10包括共聚物12,共聚物12包含由化学键耦接的一或多个聚合物单元。一或多个聚合物单元包括疏水单元12a、连接单元12b和亲水单元12c,三者如图1所示进行耦接。在一实施例中,疏水单元12a可包含提供抗酸扩散的稳定基团。此实施例中进一步而言,连接单元12b可包含遇酸不稳定基团,遇酸不稳定基团在与酸反应时会进行极性转换。例如,当与酸反应时,遇酸不稳定基团可从非极性转换为极性。此外,在此实施例中,亲水单元12c可包含酸产生剂基团,当曝露于可见光、紫外线辐射及/或其他类型的能量(包括但不限于光子能、热能、电子能及/或机械能)下时,酸产生剂基团产生酸。

[0038] 可根据疏水单元12a、连接单元12b及亲水单元12c的体积分数(vol%)针对特定应用调整共聚物12的组份。更特定言之,体积分数可经调整,以便藉由自组装在微相分离时形成特定形态。在一实施例中,疏水单元12a及亲水单元12c两者的体积分数均在30vol%与60vol%的范围之间,而连接单元12b的体积分数在0vol%与20vol%的范围之间。在此实施例中,共聚物12藉由自组装在微相分离时形成层状形态。在另一实施例中,疏水单元12a的体积分数在60vol%与90vol%的范围之间,连接单元12b的体积分数在0vol%与20vol%的范围之间,而亲水单元12c的体积分数在10vol%与40vol%的范围之间。在此实施例中,共聚物12藉由自组装在微相分离时可形成圆柱状形态。在又一实施例中,疏水单元12a、连接单元12b及亲水单元12c各自的体积分数在20vol%与40vol%的范围之间。在此实施例中,可能出现共聚物12的有限分离或无微相分离,从而导致一随机相。或者,可选择共聚物12的另一组分,以便达成多个其他形态或其他性质。

[0039] 敏感材料10可进一步包括溶剂14。敏感材料10中溶剂14的存在及相对量可有所不同。在一实施例中,藉由蒸发及烘烤步骤(例如:软烘烤及硬烘烤)可全部或部分移除溶剂14。在一些实施例中,溶剂14可包括一或更多种添加剂材料,例如:增强显影工艺的表面活化剂。

[0040] 在一些实施例中,敏感材料10可为化学增幅型(chemically amplified,CA)光阻。此些实施例中进一步而言,敏感材料10可包括用于淬灭酸反应的淬灭剂。在一替代实施例中无需淬灭剂,因为酸产生及扩散受限于共聚物12的特定微相。

[0041] 图2绘示根据一实施例的共聚物12的化学式。如图1中所示,共聚物12包括疏水单元12a、连接单元12b及亲水单元12c。在化学式的一实施例中,Rb包含从以下化学基团的一者中选择的一化学基团:H及CH₃。Ra包含选自以下化学基团的一化学基团,此化学基团具有一长度范围在0与12个碳单位之间的碳链:羰基、醚基及酰胺基。X包含选自以下化学基团的一化学基团:H、卤素、饱和、不饱和、直链、支链或环状的具有长度范围在1与12个碳单位之间的烷基,以及具有长度范围在1与12个碳单位之间的碳链的下述基团:烷氧基、氟烷基、氟烷氧基、羰基、羟基、羧基、酯基、醚基、酰胺基、胺基、亚胺基、酰亚胺基、硝酸盐基、腈基及端基。S代表羰基。AG包含选自以下化学基团的一化学基团:芳香环、二维或三维碳环、H、卤素、饱和、不饱和、直链、支链或环状的具有长度范围在1与16个碳单位之间的烷基,以及具有长度范围在1与16个碳单位之间的碳链的下述基团:烷氧基、氟烷基、氟烷氧基、羰基、羟基、羧基、酯基、醚基、羟基、酰胺基、胺基、亚胺基、酰亚胺基、硝酸盐基、腈基及端基。Pa包含选自以下极性基团的一极性基团:H、卤素、饱和、不饱和、直链、支链或环状的具有长度范围在1与16个碳单位之间的烷基,以及具有长度范围在1与16个碳单位之间的碳链的下述基团:烷

氧基、氟烷基、氟烷氧基、羰基、羟基、羧基、酯基、醚基、羟基、酰胺基、胺基、亚胺基、酰亚胺、硝酸盐基、腈基及端基。Pb包含选自以下光酸产生剂(photoacid generator, PAG)的一光酸产生剂基团:重氮盐、磷盐、铊盐、碘盐、酰亚胺磺酸盐、肟磺酸盐、重氮基二砷、二砷及邻硝基苯基磺酸盐。当PAG暴露于可见光、紫外线辐射及/或其他类型的能量,包括但不限于光子能、热能、电子能及/或机械能,时,PAG产生酸。

[0042] 在另一实施例中,Pa可进一步包含选自以下化学基团的一者的一化学基团:-COOH、-OH、-NH₂、醛基及羰基。

[0043] 图3为绘示微影图案化工艺的方法30的一实施例的流程图。图4至图23为根据多个实施例微影工艺的多个制造阶段期间的结构的简化图。

[0044] 参阅图3、图4、图9、图14及图19,方法30从涂覆步骤31开始,步骤包含在中性层42上涂覆包含敏感材料10的共聚物光阻层44。可将中性层42涂覆于诸如半导体晶圆的一基板上,或涂覆于其他适当结构上,结构上形成有或待形成诸如集成电路的图案。基板可包括具有多个掺杂区域、介电特征及/或多级互连的硅基板。基板可替代地包括其他适当的半导体材料,包括Ge、SiGe或GaAs。基板可替代地包括非半导体材料,诸如用于薄膜晶体管液晶显示器(thin-film-transistor liquid crystal display, TFT-LCD)装置的玻璃板、用于掩膜的融合石英基板或用于数据储存的磁性材料。基板可进一步包括待图案化的一或更多层材料层。

[0045] 中性层42包含有机材料、无机材料、处理或以上各者的一适当的组合。在本实施例中,中性层42包含具有与共聚物12(亦即疏水单元12a、连接单元12b及亲水单元12c)相同的聚合物单元,配置为各聚合物单元的体积分率的范围在20vol%与40vol%之间。中性层42可替代地包含配置为具有另一适当的体积分率的共聚物12。中性层42可进一步包括一金属合金,包括但不限于包含金、银、铜、铂、铁、铬、铝、钛、钨及锌的一或更多者的一合金。中性层可进一步包含旋涂涂层,诸如底部抗反射涂层(BARC及/或Si-BARC)。根据一或更多个处理,包括但不限于紫外线固化、溶剂流体冲洗、水流体冲洗、气体蒸汽处理及电浆处理,可进一步对中性层42进行处理。

[0046] 藉由设置于中性层42上形成共聚物光阻层44,使用任何适当技术形成敏感材料10,诸如旋涂技术。共聚物光阻层44的厚度为可设置的,且可藉由调整涂覆工艺及/或敏感材料10的组分决定共聚物光阻层44的厚度。在一些实施例中,共聚物光阻层的厚度可在10纳米与200纳米之间的范围内。在另一实施例中,共聚物光阻层可形成一单层,诸如自组装单层(self-assembled monolayer, SAM)。本实施例中,在进行涂覆步骤31期间,共聚物光阻层44发生有限分离或无微相分离。亦即,共聚物12实质上随机安置于基板表面的上方。在一替代实施例中,共聚物光阻层44可经设置,以使得共聚物12在涂覆步骤31期间发生完全分离或部分微相分离。例如,可藉由选择适当的涂覆技术(诸如适当受控的浸涂技术)达成微相分离。

[0047] 参阅图3、图5、图10、图15及图20,方法30进行至预烘烤步骤32,步骤32包含使用适当的烘烤机构(诸如加热板或烘箱)预烘烤共聚物光阻层44。在步骤32期间,具有中性层42及共聚物光阻层44的基板经加热至高烘烤温度。在一些实施例中,烘烤温度的范围在100°C与250°C之间,而烘烤时间的范围在一分钟与三分钟之间。替代地,可使用其他适当的烘烤温度及时间。在一些实施例中,预烘烤步骤32为软烘烤工艺,其中共聚物光阻层44中的部分

溶剂14蒸发。

[0048] 在预烘烤步骤32期间,共聚物光阻层44中的共聚物12自组装在中性层42的表面形成二维形态。由烘烤的热能驱动的自组装引起共聚物12的疏水单元12a及亲水单元12c分为非极性与极性微相。如以上参阅图1所讨论的内容,自组装期间获得的特定形态可经设置,例如藉由选择共聚物12中适当体积分率的疏水单元12a、连接单元12b及亲水单元12c来设置。其他参数可进一步有助于在自组装期间获得形态,包括但不限于共聚物12的单元12a-12c的长度及/或化学式;溶剂14及/或敏感材料10的组分;中性层42的材料;下层基板上存在的经图案化的结构;以及涂覆步骤31及预烘烤步骤32的处理参数。

[0049] 图5图示的实施例中,预烘烤步骤期间取得的形态为层状形态,其中共聚物12的疏水(非极性)单元12a及亲水(极性)单元12c分为相反极性的平行条(亦即极性条52与非极性条54)。在层状形态中,共聚物12的连接单元12b接合于极性条52与非极性条54之间。条52及62的宽度与共聚物12的聚合物单元12a-12c的长度有关。在本实施例中,条52及54的宽度范围在10纳米与20纳米之间。在基板的宽区域之上,共聚物光阻层44的条在预烘烤步骤32之后可形成多个布置。在一实施例中,共聚物光阻层44可形成随机定向条的网状布置。在另一实施例中,共聚物光阻层44可形成平行条的规则图案。在又一实施例中,共聚物光阻层44可形成与基板的下层特征(诸如集成电路特征)对准的条。

[0050] 在图10图示的替代实施例中,预烘烤步骤32期间取得的形态为圆柱状形态,其中共聚物12的亲水(极性)单元12c及疏水(非极性)单元12a分为嵌入非极性矩阵104中的极性圆柱体102。在圆柱状形态中,共聚物12的连接单元12b接合于极性圆柱体102与非极性矩阵104之间。圆柱体102的半径及间隔与共聚物12的聚合物单元12a-12c的长度有关。在本实施例中,圆柱体102的半径的范围在10纳米与20纳米之间。在基板的宽区域之上,共聚物光阻层44的圆柱体在预烘烤步骤32之后可形成多个布置。在一实施例中,共聚物光阻层44可形成随机定位圆柱体的布置。在另一实施例中,共聚物光阻层44可形成规则的圆柱体图案,诸如栅格或六角柱图案。在又一实施例中,圆柱体的位置可与基板的下层特征(诸如集成电路特征)对准。

[0051] 参阅图3、图6、图11、图16及图21,方法30进行至曝光步骤33,在步骤期间使用微影曝光工具(诸如在用于曝光的步骤及扫描操作中可供操作的扫描器)曝光共聚物光阻层44。在曝光步骤33期间,具有中性层42及共聚物光阻层44的基板移送至微影曝光工具进行曝光工艺。在曝光工艺的实施例中,共聚物光阻层44曝光于辐射能,诸如深紫外线(deep ultra-violet,DUV)或极紫外线(extreme ultra-violet,EUV),及/或带电粒子束,诸如电子束或离子束。在用于说明的多个范例中,辐射能可包括氟化氪(KrF)准分子激光器的248纳米束或氟化氩(ArF)准分子激光器的193纳米束。在其他说明性范例中,辐射能可包括波长约为13.5纳米的EUV、波长小于约1纳米的X射线辐射及/或能量小于约100eV的电子束。

[0052] 在图6及图11图示的实施例中,共聚物光阻层44经由具有图案(诸如根据设计布局预定的集成电路图案)的掩膜(遮罩或主掩膜)曝露于辐射。掩膜导致共聚物光阻层44上出现投影图案,包括一或多个曝光区域(诸如曝光特征62)及一或多个未曝光区域(诸如未曝光特征64)。在一些实施例中,投影图案的特征可具有与自组装共聚物形态的特征类似的尺寸。在此些实施例中,由组合投影图案与自组装共聚物形态所得的光阻图案可包括孤立(iso)间距特征或半孤立(semi-iso)间距特征。在一替代实施例中,投影图案的特征

可具有比自组装共聚物形态的特征更大的尺寸。在这些范例中,光阻图案可包括密集间距特征,密集特征主要由自组装共聚物形态而非投影图案界定。

[0053] 在图16及图21所示的实施例中,在曝光工艺中不使用掩膜。在这些实施例中,曝光区域62包含所有或大部分基板。在无投影图案的情况下,光阻图案全部或几乎全部由自组装共聚物形态界定。所得光阻图案具有密集间距特征。

[0054] 在曝露步骤33期间,藉由共聚物光阻层44的PAG在经曝光的特征62内的共聚物光阻层44中产生酸。更特定言之,在图6所示的实施例中,酸产生可部分或全部定位于经曝光的特征62内部的极性条52'。同样地,在图11所示的实施例中,酸产生可部分或全部定位于经曝光的特征62内部的极性圆柱体102'。因为共聚物12的亲水(极性)单元12c中包括共聚物光阻层44的PAG,而疏水(非极性)单元12a中不包括共聚物光阻层44的PAG,所以发生局部化(localization)。因此,曝光步骤33期间,在经曝光的极性特征(亦即条52'及/或圆柱体102')中产生酸,但是共聚物光阻层44中其他地方不产生大量的酸。

[0055] 参考图3、图7、图12、图17及图22,方法30进行至后烘烤步骤34,步骤可包含后曝光烘烤(post-exposure bake,PEB)工艺。在后烘烤步骤34中,使用适当的烘烤机构(诸如加热板或烘箱)将具有中性层42及共聚物光阻层44的基板加热至高烘烤温度。在一实施例中,烘烤温度可高于预烘烤步骤32中使用的烘烤温度,例如,两者温度差的范围可在5°C与30°C之间。替代地,可使用其他适当的烘烤温度。在一些实施例中,后烘烤步骤34为硬烘烤工艺,其中共聚物光阻层44中大部分或所有剩余溶剂14蒸发。

[0056] 本实施例中,在后烘烤步骤34期间,在曝光步骤33期间的极性特征(亦即条52'及/或圆柱体102')中产生的酸从共聚物的亲水单元12c扩散至相邻的连接单元12b,且与连接单元12b的遇酸不稳定基团进行催化酸反应。在一实施例中,催化酸反应可将连接单元12b从非极性转换至极性。在此实施例中,亲水单元12c中的酸扩散及/或反应机制可受到抑制,进而将催化反应局限至极性特征(亦即条52'及/或圆柱体102')及任何相邻的连接单元12b中。烘烤步骤44的扩散及反应机制受烘烤机构提供的热能驱动。完成后烘烤步骤34时,曝光的极性特征(亦即条52'及/或圆柱体102')及相邻的连接单元具有极性微相。藉由自组装共聚物的形态而造成的催化反应的局部化(localization),在极性与非极性区域之间提供非常剧烈的过渡。

[0057] 参阅图3、图8a、图13a及图23a,方法30进行至水显影步骤35a。在水显影步骤35期间,具有中性层42及共聚物光阻层44的基板完全或部分地浸入水(极性)显影溶液中。水显影溶液溶解共聚物光阻层44的极性特征,但并不溶解非极性特征。后烘烤步骤34之后,共聚物光阻层44的极性特征包括曝光特征62内共聚物12的连接单元12b及亲水单元12c。因此,水显影步骤35a导致在共聚物光阻层44的曝光特征62内形成窄沟道82(图8a)及/或窄孔132(图13a),但保留其他光阻部分。图8a及图13a图示的实施例中,在曝光步骤33期间使用掩膜,则转印了代表掩膜图案及自组装共聚物形态叠加的正像。在图18a及图23a所示的实施例中,其中在曝光步骤33期间未使用掩膜,则转印了实质上包含自组装共聚物形态的所有极性区域的图像。

[0058] 参考图3、图8b及图13b,方法30可替代地进行至有机显影步骤35b。在有机显影步骤35b期间,具有中性层42及共聚物光阻层44的基板完全或部分地浸入有机(非极性)显影溶液中。与水显影35a相反,用于有机显影步骤35b的有机显影溶液溶解共聚物光阻层44的

非极性区域,而并不溶解极性部分。烘烤步骤34之后,仅有共聚物光阻层44的极性区域包括在曝露区域内共聚物12的连接单元12b及亲水单元12c。因此,显影步骤35导致在共聚物光阻层44的曝露特征62内形成窄线84(图8b)及/或窄圆柱体134(图13b),同时其他光阻部分溶解。亦即,转印了表示掩膜图案及自组装共聚物形态的叠加的负像。在图8b及图13b图示的实施例中,其中在曝光步骤33期间使用掩膜,则转印了表示掩膜图案及自组装共聚物形态的叠加的负像。在图18b及图23b图示的实施例中,其中在曝光步骤33期间使用掩膜,则转印了实质上包含自组装共聚物形态的所有非极性区域的图像。

[0059] 在不脱离本发明的精神及范畴的情况下可对本文进行多种变化、置换及修改。例如,曝光工艺33可使用浸没式(immersion)光微影技术。本实施例进一步而言,微影曝光工具可进一步包括半导体结构100与微影曝光工具透镜之间的浸没流体。

[0060] 因此,所揭示的方法及共聚物光阻材料提供正型(图8a及图13a)或负型(图8b及图13b)成像的微影图案化技术,其中所转印的图像为掩膜图案及共聚物光阻的自组装层状及/或圆柱状图案的叠加。

[0061] 本发明提供一共聚物的一实施例。共聚物包含聚合物单元,聚合单元包括:疏水单元;亲水单元,亲水单元包含酸产生剂基团;连接单元,连接单元接合于疏水单元与亲水单元之间,连接单元包含遇酸不稳定基团。根据成分聚合物单元的体积分率,聚合物的组分可经选择,以在自组装期间达成多种形态,诸如层状或圆柱状形态。

[0062] 本发明进一步提供一敏感材料的一实施例,诸如一化学增幅光阻。敏感材料包含如上所述的共聚物,且另外包含一溶剂。敏感材料中使用的共聚物的组分经选择在设置于基板上时自组装为非极性 & 极性微相的所要的形态。例如,形态可为层状或圆柱状形态。敏感材料在曝露于辐射能时可做出反应,且适合用于微影工艺。

[0063] 本发明进一步提供基于上述敏感材料的微影方法的实施例。微影方法包含以下步骤:在基板上形成一光阻层,光阻层包含分为非极性 & 极性微相的自组装形态的敏感材料;曝光光阻层,在极性微相中产生酸;烘烤光阻层,使酸扩散至包含遇酸不稳定基团的相邻区域;以及在水或有机溶剂中显影光阻层。

[0064] 以上已概述若干实施例的特征,以便熟习此项技术者可更好地了解上述实施方式。熟习此项技术者应了解,彼等可易于将本发明用作设计或修改其他工艺及结构的基础,以实现同一目的及/或取得本文介绍的实施例的同一优势。熟习此项技术者亦认识到将同等构造不脱离本发明的精神及范畴,及可进行多种变化、置换及修改而不脱离本发明的精神及范畴。

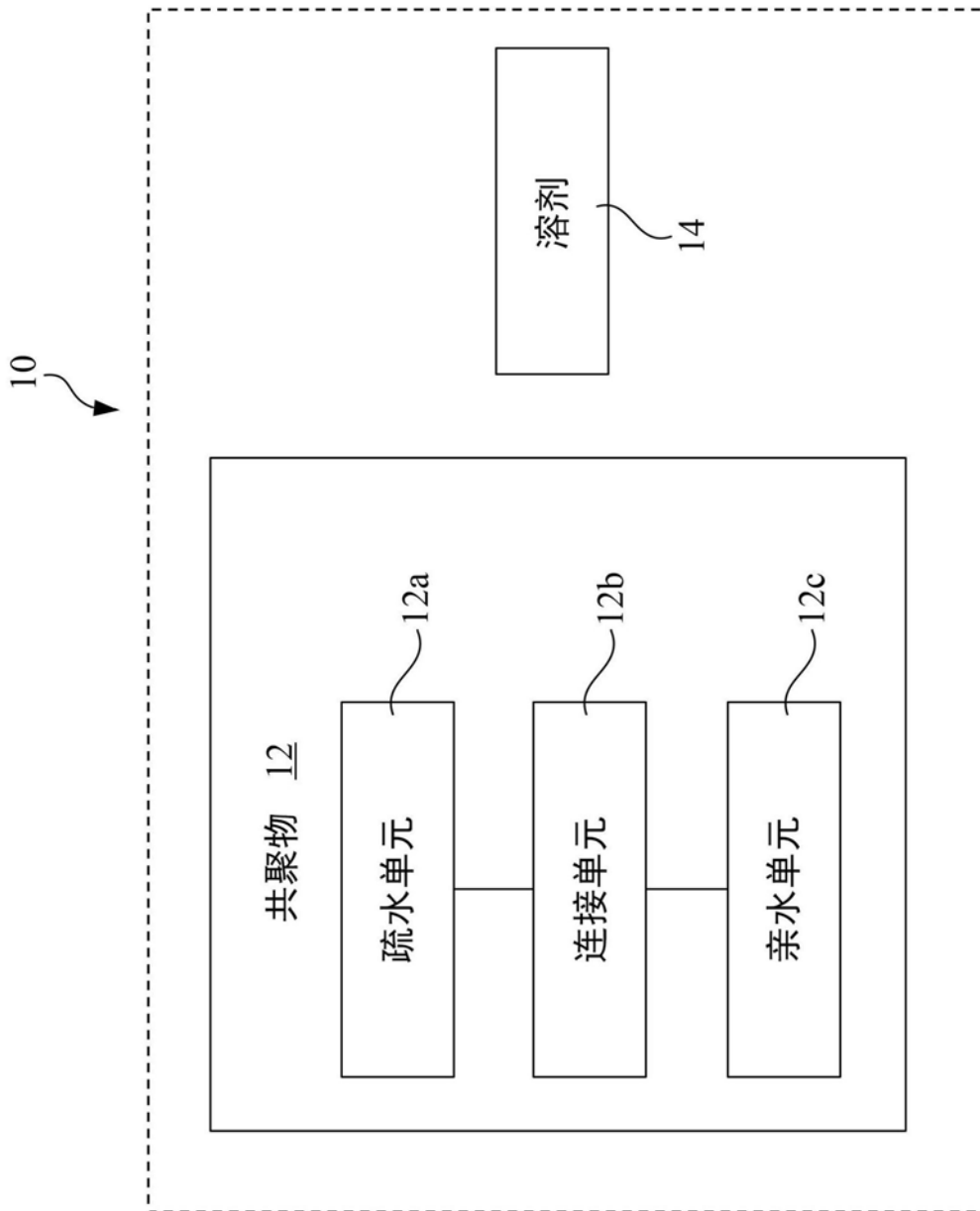


图1

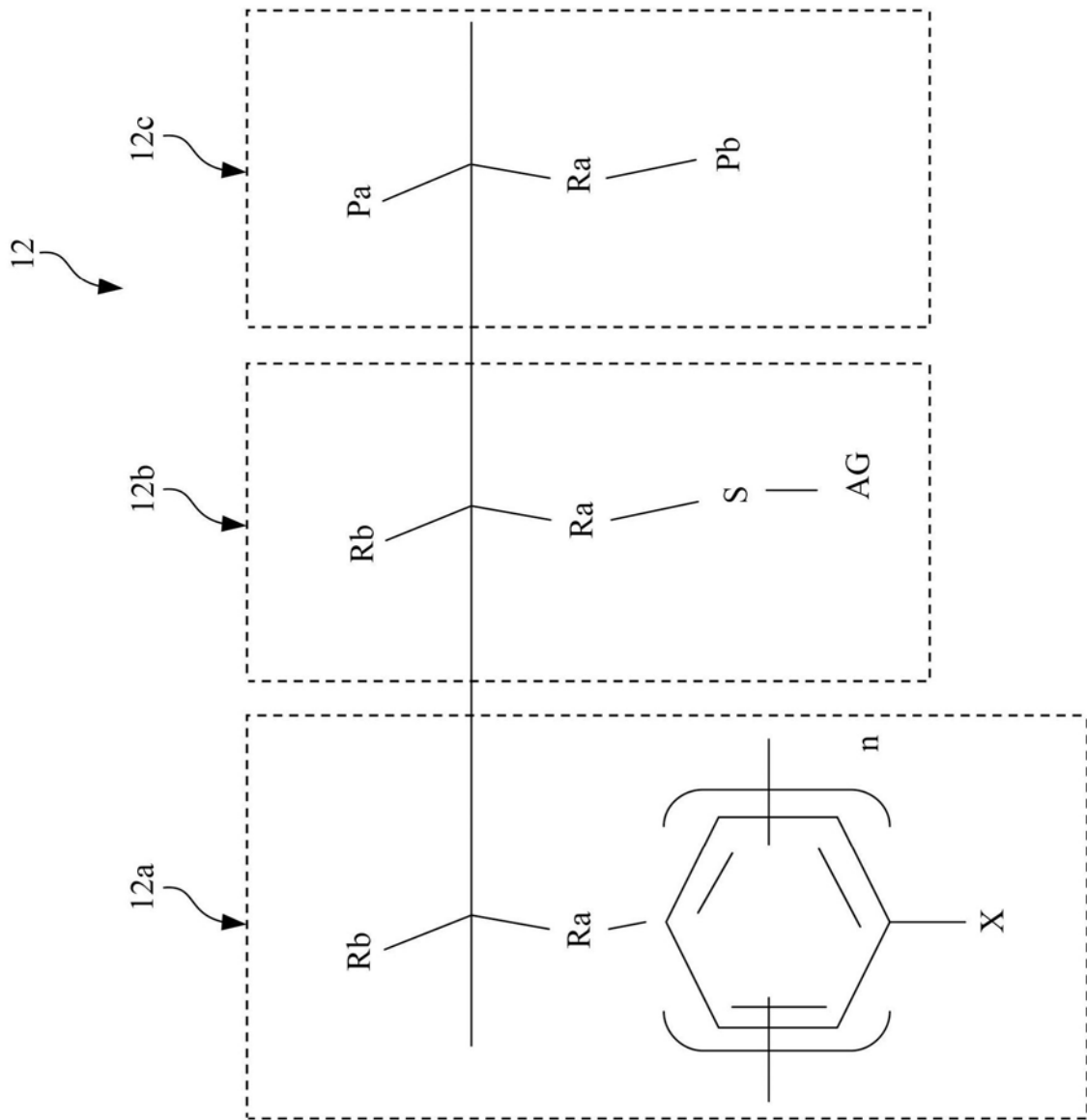


图2

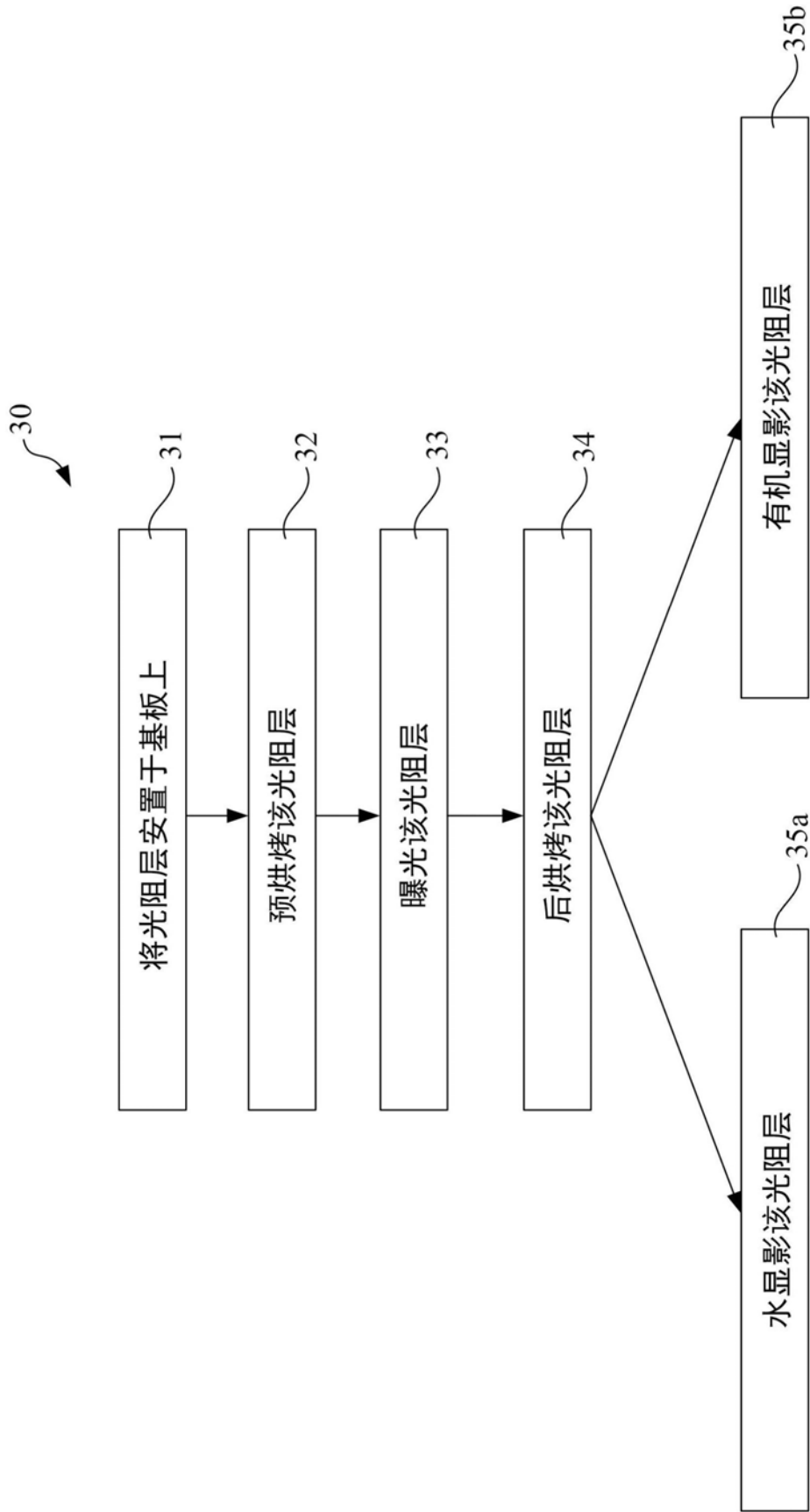


图3

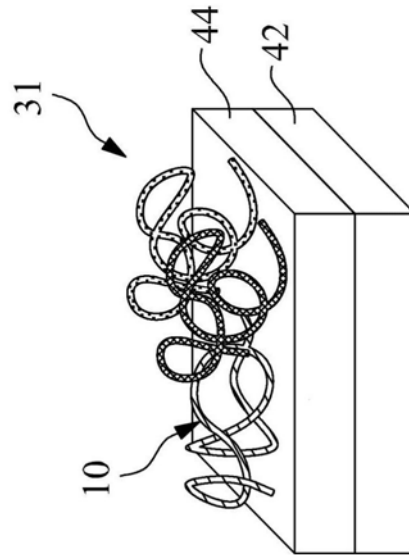


图4

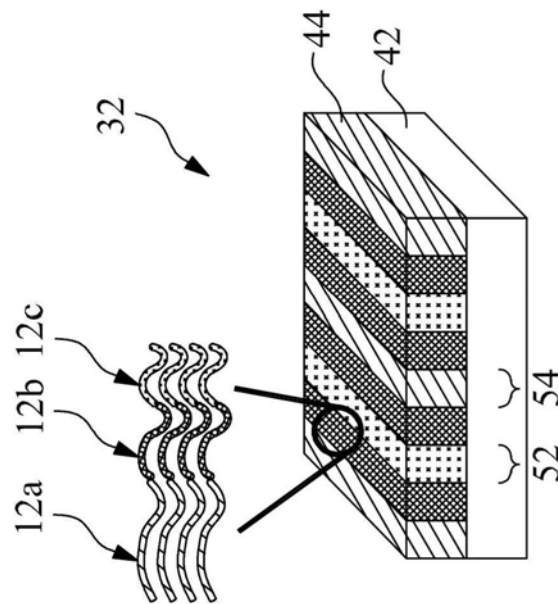


图5

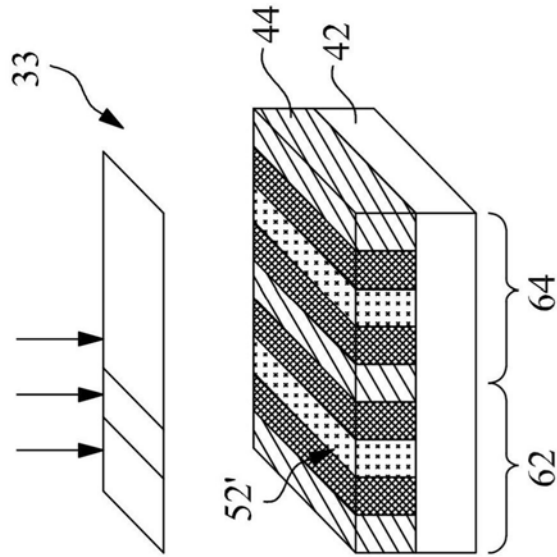


图6

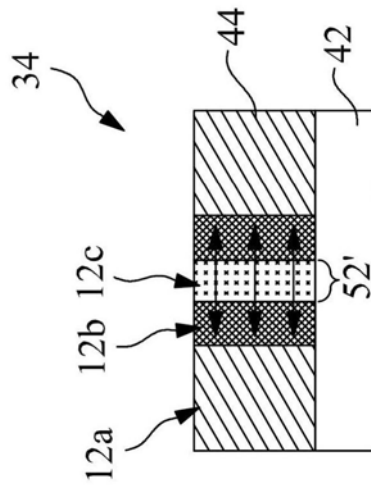


图7

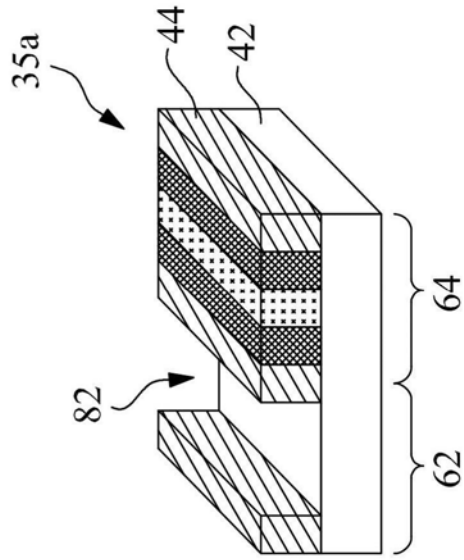


图8a

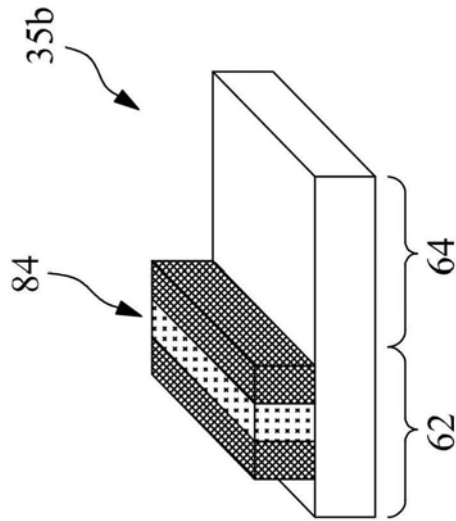


图8b

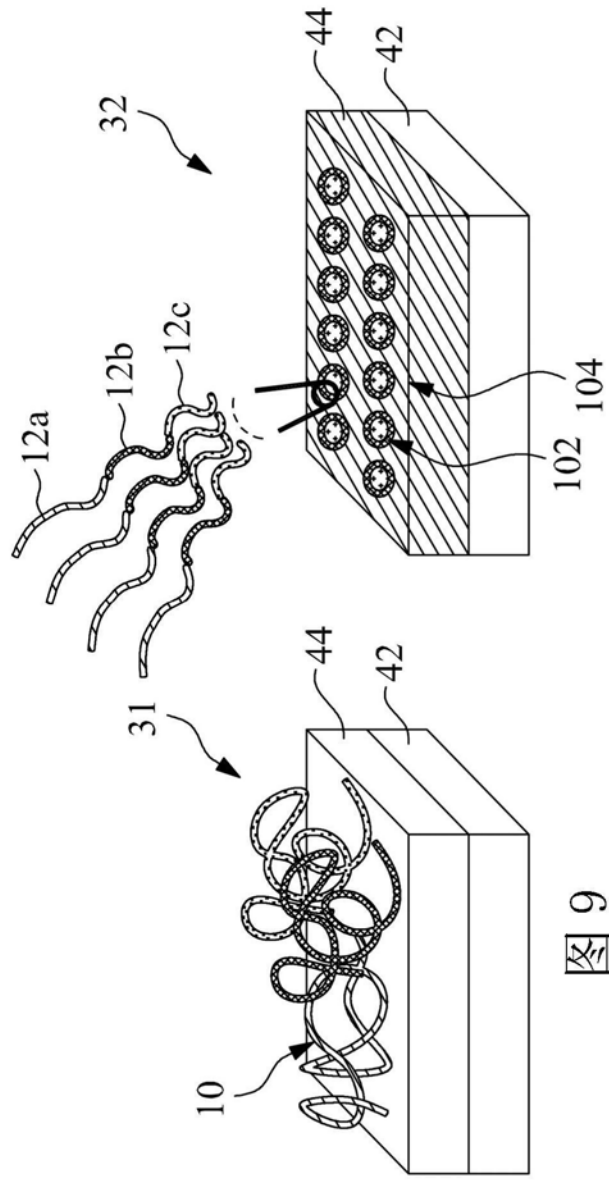


图 9

图 10

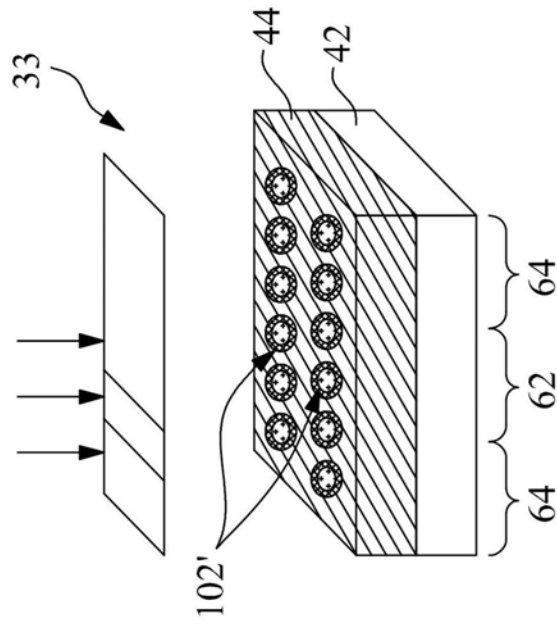


图11

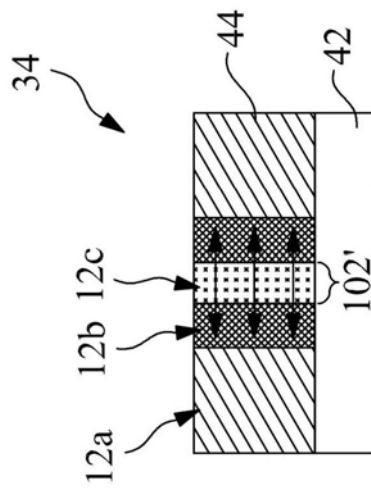


图12

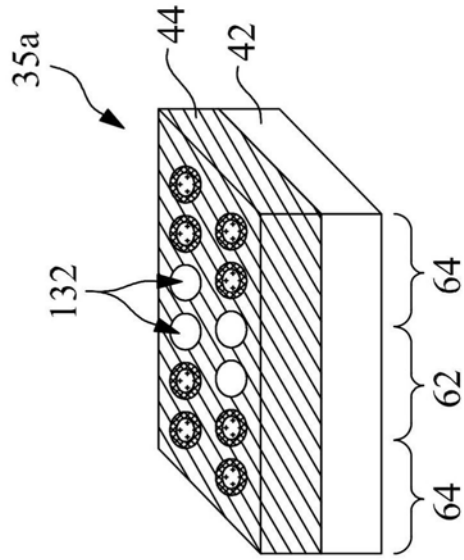


图13a

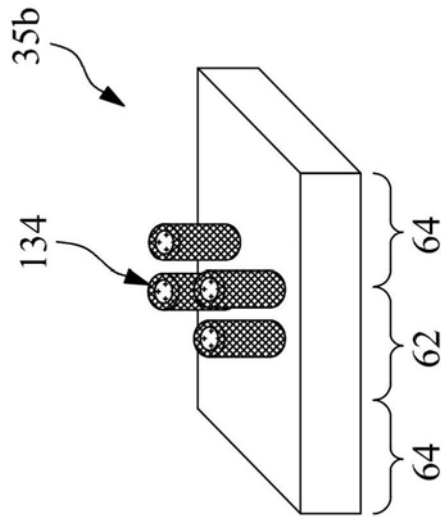


图13b

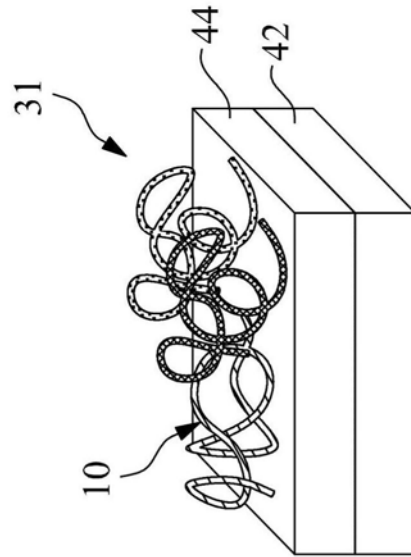


图14

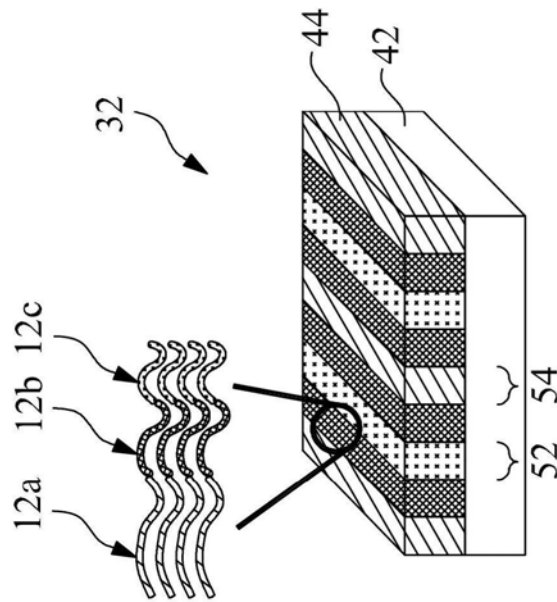


图15

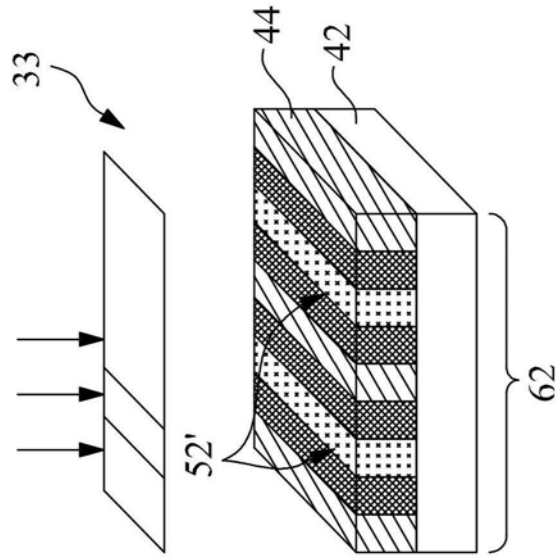


图16

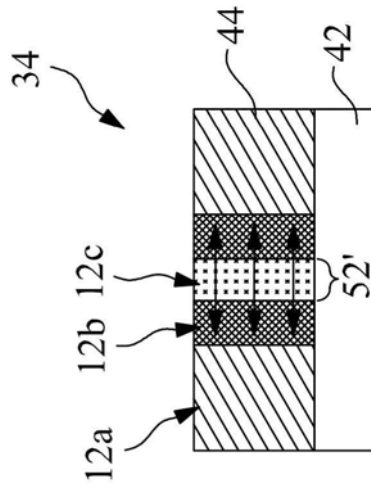


图17

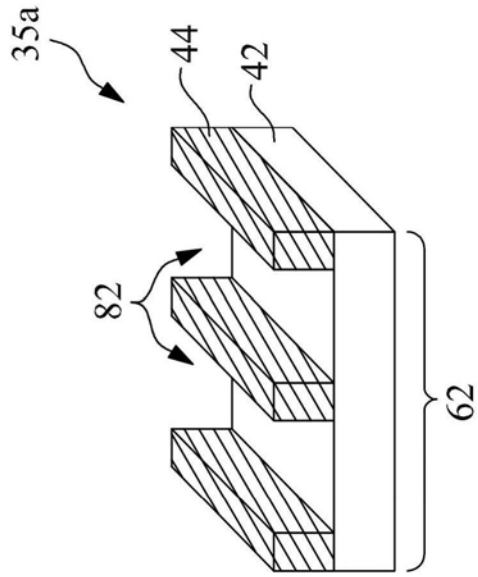


图18a

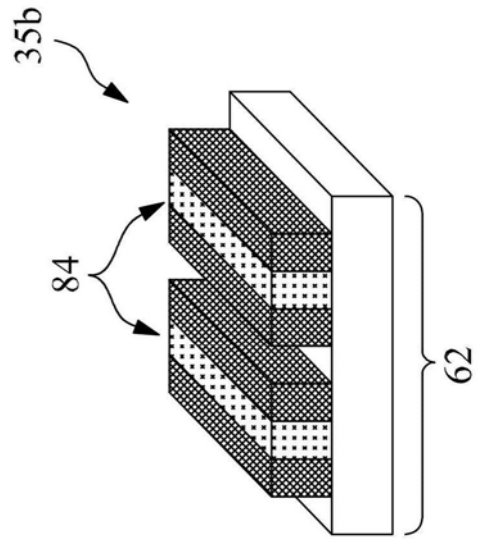


图18b

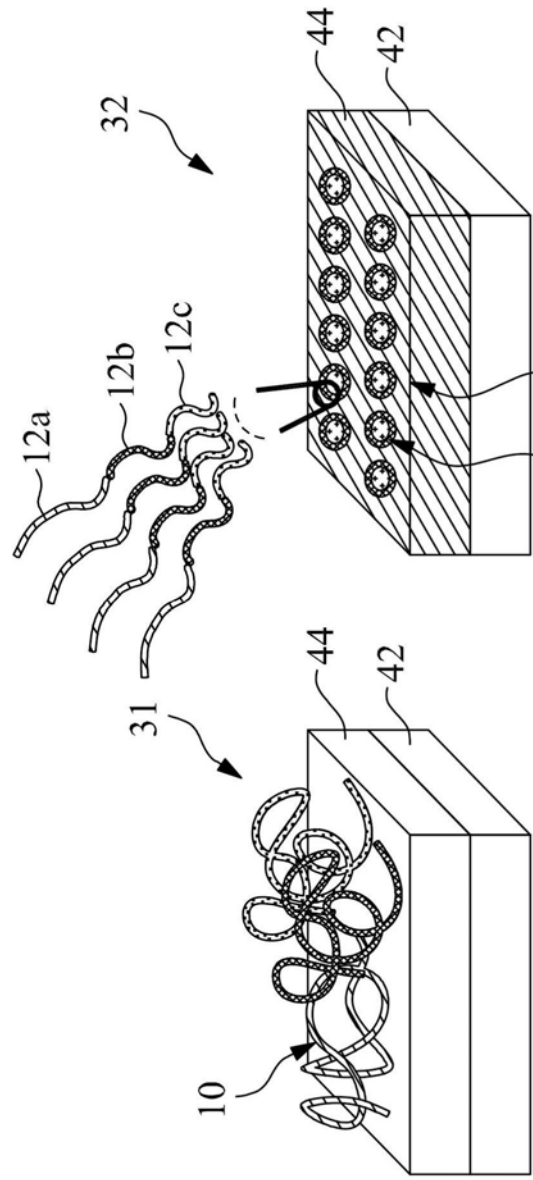


图 19

图 20

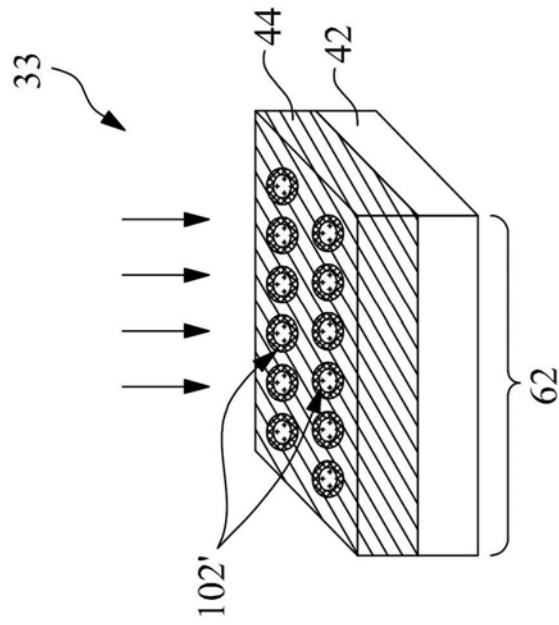


图21

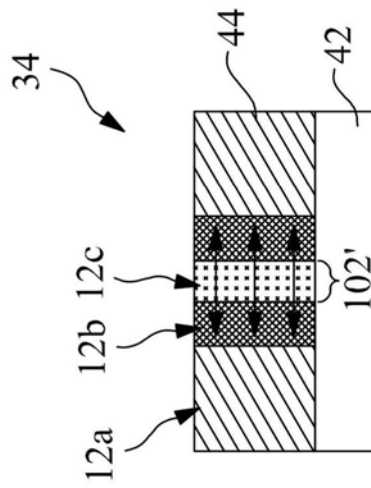


图22

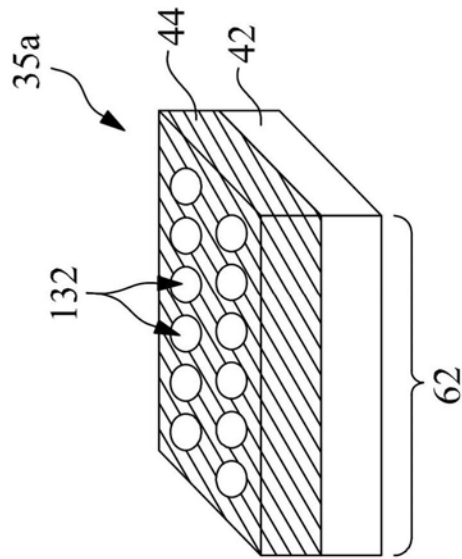


图23a

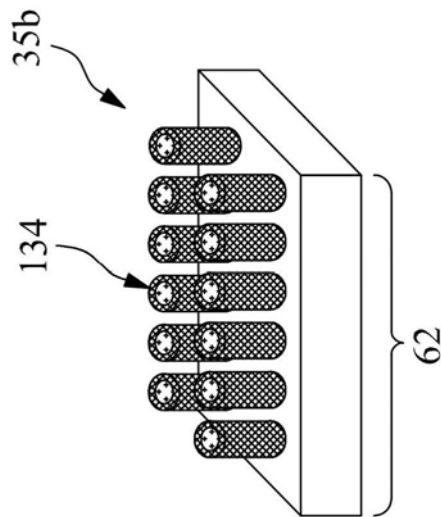


图23b