



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106406034 A

(43) 申请公布日 2017. 02. 15

(21) 申请号 201510859540. X

(22) 申请日 2015. 11. 30

(30) 优先权数据

14/811, 955 2015. 07. 29 US

(71) 申请人 台湾积体电路制造股份有限公司

地址 中国台湾新竹市

(72) 发明人 警安仁 张庆裕

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 王芝艳 冯志云

(51) Int. Cl.

G03F 7/20(2006. 01)

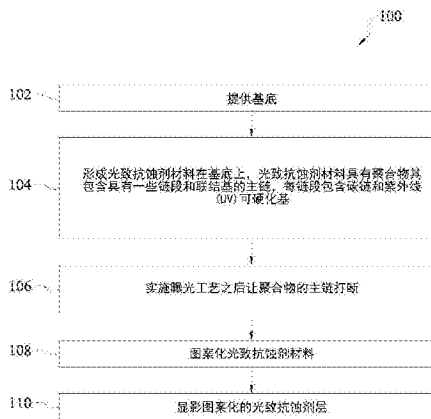
权利要求书2页 说明书9页 附图8页

(54) 发明名称

半导体装置的制造方法及光致抗蚀剂

(57) 摘要

本公开提供半导体装置的制造方法及光致抗蚀剂,此方法包含形成光致抗蚀剂材料在基底上,光致抗蚀剂材料具有聚合物其包含具有链段和联结基的主链,链段包含碳链和紫外线可硬化基,紫外线可硬化基耦接至碳链和联结基;实施第一曝光工艺其经由将联结基从每个链段的连接的紫外线可硬化基去耦接来打断聚合物主链;实施第二曝光工艺以形成图案化的光致抗蚀剂层;以及显影图案化的光致抗蚀剂层。本发明的半导体装置的制造方法和光致抗蚀剂可提供更准确的图案化、更清楚的图案解析度、更低的重加工或废料率及/或其他的益处。



1. 一种半导体装置的制造方法,包括:

形成一光致抗蚀剂材料在一基底上,该光致抗蚀剂材料具有一聚合物其包含一具有一链段及一联结基的主链,该链段包含一碳链及一紫外线可硬化基,该紫外线可硬化基与该碳链及该联结基耦接;

实施一第一曝光工艺,其经由将该联结基与每个链段的该连接的紫外线可硬化基去耦接来打断该聚合物的该主链;

实施一第二曝光工艺,以形成一图案化的光致抗蚀剂层;以及  
将该图案化的光致抗蚀剂层显影。

2. 如权利要求1所述的半导体装置的制造方法,其中实施该第一曝光工艺包含:

不使用光掩模实施该第一曝光工艺;以及

让该光致抗蚀剂材料曝光于一紫外线光源,其中该紫外线光源使用介于10纳米至400纳米之间的波长。

3. 如权利要求1所述的半导体装置的制造方法,其中实施该第二曝光工艺包含:

使用一光掩模实施该第二曝光工艺;以及

让该光致抗蚀剂材料曝光于一辐射源,该辐射源包含至少下列其中之一:一使用极紫外光波长的辐射源及一电子束源。

4. 如权利要求1所述的半导体装置的制造方法,其中该紫外线可硬化基具有一化学式,其包含至少下列其中之一: $-C(=O)S-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NH-$ 、 $-C(=O)ONH-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C=C-O-C-$ 、 $-C=C-C(=O)O-$ 、 $-O-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)O-X-SH$ 、 $-C=C-C(=O)O-$ 及 $X-Si(OCH_3)_n$ , $n=1\sim 3$ ,其中X为脂肪基或芳香基、具有氢、氧或卤素原子的支链、无支链、环状或非环状的碳数在1~9的饱和碳链,且该联结基包含至少下列其中之一:支链、无支链、环状饱和碳链及非环状饱和碳链。

5. 一种半导体装置的制造方法,包括:

形成一光致抗蚀剂材料在一基底上,该光致抗蚀剂材料具有一聚合物其包含一具有至少两个链段及互相连接的一第一联结基和一第二联结基的主链,其中该第一联结基和该第二联结基耦接于该至少两个链段的一第一链段和一第二链段;

将该光致抗蚀剂材料图案化以形成一图案化的光致抗蚀剂层;

用一方式处理该图案化层,其通过让该第一联结基与该第二联结基断开来打断该聚合物的该主链;以及

显影该图案化的光致抗蚀剂层。

6. 如权利要求5所述的半导体装置的制造方法,其中该第一联结基具有一化学式,其包含至少下列其中之一: $-S-$ 、 $-P-$ 、 $-P(O_2)-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O-$ 、 $-N-$ 、 $C(=O)N-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-SO_2S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 。

7. 如权利要求第5项所述的半导体装置的制造方法,其中该第二联结基包含下列其中之一:一酸不稳定基及一具有一孤电子对的供电子基团。

8. 如权利要求5所述的半导体装置的制造方法,其中该第一联结基与该第二联结基的断开还包含耦接至该第一链段与该第二链段的该第一联结基在接收一酸之后与该第二链段去耦接,且耦接至该第一链段与该第二链段的该第二联结基与该第一联结基断开之后与该第一链段去耦接,且该酸由一光活化的酸产生器、一光基质的产生器、一光可分解的淬灭

体,一对辐射能量或热能反应的热活化的酸产生器或前述的组合提供。

9.一种光致抗蚀剂,包括:

一聚合物具有一可打断的主链,其中该主链包含至少两个链段及一第一联结基,每个该链段包含一碳链及一紫外线可硬化基耦接至该碳链,且与该第一联结基连接。

10.如权利要求9所述的光致抗蚀剂,其中该主链包含至少两个链段及一互相连接的一第二联结基和一第三联结基,其中该第二联结基和该第三联结基耦接于该至少两个链段的该第一链段和该第二链段之间,且该第二联结基具有一化学式其包含至少下列其中之一:-S-, -P-, -P(O<sub>2</sub>)-, -C(=O)S-, -C(=O)O-, -O-, -N-, C(=O)N-, -SO<sub>2</sub>O-, -SO<sub>2</sub>S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, 且该第三联结基包含下列其中之一:一酸不稳定基及一具有一孤电子对的供电子基团。

## 半导体装置的制造方法及光致抗蚀剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及半导体装置工艺的光致抗蚀剂层技术,涉及紫外线曝光及显影工艺技术。

### 背景技术

[0002] 半导体集成电路(IC)产业历经快速的成长,集成电路材料及设计技术的进步产生了数个世代的集成电路,其中每个世代具有比先前世代更小且更复杂的电路。然而,这些进步增加集成电路工艺与制造上的复杂度,为了实现这些进步,集成电路的工艺与制造上需要有相似的发展。在集成电路发展的过程中,功能的密度(亦即每晶片面积的互连的装置数)一般会提升,并且特征(feature)尺寸(亦即使用工艺能产生的最小元件)缩小。这种缩小特征尺寸的实现可归因于光刻工艺例如极紫外线(extreme ultraviolet,EUV)光刻工艺的改善。

[0003] 然而,尽管极紫外线光刻工艺可造成较小的特征(feature)尺寸(例如小于20纳米的特征尺寸),可能发生一些问题例如线边缘粗糙度(line edge roughness,LER)及/或线宽粗糙度(line width roughness,LWR)尺寸的增加。一般线宽粗糙度的尺寸可能不会与特征尺寸等比例缩小,也就是说,特征尺寸愈小,线宽粗糙度百分比愈大。这种线宽粗糙度的尺寸和线宽粗糙度的百分比的增加可能对于之后形成的装置的性能及可靠度有不利的影响。因此,需要有将图案化材料的问题最小化或排除的工艺及材料。

### 发明内容

[0004] 一方面,本发明提供一种半导体装置的制造方法,包括:

[0005] 形成一光致抗蚀剂材料在一基底上,该光致抗蚀剂材料具有一聚合物其包含一具有一链段及一联结基的主链,该链段包含一碳链及一紫外线(UV)可硬化基,该紫外线可硬化基与该碳链及该联结基耦接;

[0006] 实施一第一曝光工艺,其经由将该联结基与每个链段的该连接的紫外线可硬化基去耦接来打断该聚合物的该主链;

[0007] 实施一第二曝光工艺,以形成一图案化的光致抗蚀剂层;以及

[0008] 将该图案化的光致抗蚀剂层显影。

[0009] 在本发明的制造方法的一个实施方式中,实施该第一曝光工艺包含:

[0010] 不使用光掩模实施该第一曝光工艺;以及

[0011] 让该光致抗蚀剂材料曝光于一紫外线光源,其中该紫外线光源使用介于10纳米至400纳米之间的波长。

[0012] 在本发明的制造方法的另一个实施方式中,实施该第二曝光工艺包含:

[0013] 使用一光掩模实施该第二曝光工艺;以及

[0014] 让该光致抗蚀剂材料曝光于一辐射源,该辐射源包含至少下列其中之一:一使用极紫外光波长的辐射源及一电子束(e-beam)源。

[0015] 在本发明的制造方法的另一个实施方式中,该紫外线可硬化基具有一化学式,其包含至少下列其中之一: $-\text{C}(=\text{O})\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{ONH}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{X}-\text{SH}$ 、 $-\text{C}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 及 $\text{X}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_n$ , $n=1\sim 3$ ,其中X为脂肪基或芳香基、具有氢、氧或卤素原子的支链、无支链、环状或非环状的碳数在1~9的饱和碳链,且该联结基包含至少下列其中之一:支链、无支链、环状饱和碳链及非环状饱和碳链。

[0016] 另一方面,本发明还提供一种半导体装置的制造方法,包括:

[0017] 形成一光致抗蚀剂材料在一基底上,该光致抗蚀剂材料具有一聚合物其包含一具有至少两个链段及互相连接的一第一联结基和一第二联结基的主链,其中该第一联结基和该第二联结基耦接于该至少两个链段的一第一链段和一第二链段;

[0018] 将该光致抗蚀剂材料图案化以形成一图案化的光致抗蚀剂层;

[0019] 用一方式处理该图案化层,其通过让该第一联结基与该第二联结基断开来打断该聚合物的该主链;以及

[0020] 显影该图案化的光致抗蚀剂层。

[0021] 在本发明的制造方法的一个实施方式中,该第一联结基具有一化学式,其包含至少下列其中之一: $-\text{S}-$ 、 $-\text{P}-$ 、 $-\text{P}(\text{O}_2)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}-$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{N}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 。

[0022] 在本发明的制造方法的另一个实施方式中,该第二联结基包含下列其中之一:一酸不稳定基及一具有一孤电子对的供电子基团。

[0023] 在本发明的制造方法的另一个实施方式中,该第一联结基与该第二联结基的断开还包含耦接至该第一链段与该第二链段的该第一联结基在接收一酸之后与该第二链段去耦接,且耦接至该第一链段与该第二链段的该第二联结基与该第一联结基断开之后与该第一链段去耦接,且该酸由一光活化的酸产生器、一光基质(photo-base)的产生器、一光可分解的淬灭体,一对辐射能量或热能反应的热活化的酸产生器或前述的组合提供。

[0024] 再一方面,本发明还提供一种光致抗蚀剂,包括:

[0025] 一聚合物具有一可打断的主链,其中该主链包含至少两个链段及一第一联结基,每个该链段包含一碳链及一紫外线(UV)可硬化基耦接至该碳链,且与该第一联结基连接。

[0026] 在本发明的光致抗蚀剂的一个实施方式中,该主链包含至少两个链段及一互相连接的一第二联结基和一第三联结基,其中该第二联结基和该第三联结基耦接于该至少两个链段的该第一链段和该第二链段之间,且该第二联结基具有一化学式其包含至少下列其中之一: $-\text{S}-$ 、 $-\text{P}-$ 、 $-\text{P}(\text{O}_2)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}-$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{N}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ ,且该第三联结基包含下列其中之一:一酸不稳定基及一具有一孤电子对的供电子基团。

[0027] 本发明的半导体装置的制造方法和光致抗蚀剂可提供更准确的图案化、更清楚的图案解析度、更低的重加工(rework)或废料率及/或其他的益处。

[0028] 本公开的每个观点可由以下详细的叙述及所附的附图充分理解。需注意的是,根据业界标准常规,附图中的各种特征并未按比例绘制,事实上,为了清楚说明,各种特征的大小可随意放大或缩小。

## 附图说明

- [0029] 图1为依据本公开各种观点制造半导体装置的方法的实施例的流程图。
- [0030] 图2A为依据本公开各种观点示出光致抗蚀剂材料在处理工艺之前的实施例。
- [0031] 图2B为依据本公开各种观点示出光致抗蚀剂材料在处理工艺之后的实施例。
- [0032] 图3依据本公开的各种观点显示在关于图1的方法的第一曝光工艺106之前,图2A的聚合物200的例子。
- [0033] 图4为依据本公开的各种观点用于制造半导体的方法的实施例的流程图。
- [0034] 图5A为依据本公开的各种观点示出在处理工艺之前的光致抗蚀剂材料的实施例。
- [0035] 图5B为依据本公开的各种观点示出在处理工艺之后的光致抗蚀剂材料的实施例。
- [0036] 图6依据本公开的各种观点显示光致抗蚀剂层的聚合物主链的打断的实施例。
- [0037] 图7依据本公开的各种观点显示包含在光致抗蚀剂材料的光酸产生器(photo acid generator,PAG)及/或热酸产生器(thermal acid generator,TAG)的例子。
- [0038] 其中,附图标记说明如下:
- [0039] 100、400 方法;
- [0040] 102、104、106、108、110、402、404、406、408、410 步骤;
- [0041] 200、202、500、502、602、604 聚合物;
- [0042] 201 紫外光辐射;
- [0043] 204、504 第一聚合物链段;
- [0044] 206、506 第二聚合物链段;
- [0045] 208 紫外线可硬化(UV curable)基;
- [0046] 210 联结基;
- [0047] 302、304、702、704、706、708、710、712、714、716、718、720、722、724、726、728、730、732 化学结构;
- [0048] 503 酸;
- [0049] 505 处理工艺;
- [0050] 508 第一联结基;
- [0051] 510 第二联结基。

## 具体实施方式

[0052] 可以理解的是,以下公开提供许多不同实施例或例子以实施各种特征,以下叙述元件及配置的特定例子是为了简化本公开,这些当然仅为举例而并非用以限定本发明。例如,在说明书中形成第一特征于第二特征上,其可能包含第一特征与第二特征直接接触的实施例,也可能包含第一特征与第二特征之间有另外的特征形成,使得第一特征与第二特征并非直接接触的实施例。另外,本公开在各种实施例中可能重复使用参考符号/或用字。这些重复的符号或用字系为了简化与清晰的目的,其并非用以规定各种实施例及/或所述结构之间的关系。

[0053] 随着集成电路元件尺寸的缩小(例如次微米(sub-micron)尺寸),需要放置更多元件在半导体集成电路的既定面积中,因此,将更小的特征精确且准确无误地留印在半导体

基底上的光刻工艺变得愈来愈具挑战性。最近,极紫外线(extreme ultraviolet,EUV)辐射源用来提供短曝光波长以为了提供更缩小的最小可留印尺寸在基底上。然而,在这种小尺寸,光致抗蚀剂层的边缘的粗糙度变得难以控制。

[0054] 光致抗蚀剂的线宽粗糙度(line width roughness,LWR)在半导体特征(feature)的尺寸缩小(例如尺寸小于20纳米)时扮演愈来愈关键的角色。上述的线宽粗糙度可能起因于包含光致抗蚀剂材料的聚合物的晶粒(grain)尺寸、光致抗蚀剂材料的聚合物的晶粒的尺寸分布等任何因素。通常,较小的聚合物的晶粒尺寸可能导致较小的光致抗蚀剂线宽粗糙度,较小的聚合物的晶粒尺寸分布(亦即较窄的分布)可能导致较小的光致抗蚀剂线宽粗糙度。然而,使用在一般工艺的传统光致抗蚀剂材料包含最小晶粒尺寸限制在约2纳米的聚合物。这种最小晶粒尺寸的限制可能导致光致抗蚀剂线宽粗糙度具有不想要的尺寸。因此,本公开提供光致抗蚀剂材料及相应的制造方法来改善光致抗蚀剂材料的线宽粗糙度。

[0055] 图1为依据各种实施例示出制造半导体装置的方法100的流程图。方法100以提供基底的步骤102为开始。在一些实施例中,基底包含硅。在一些其他的实施例中,基底可另外或额外地包含其他合适的半导体材料例如锗(Ge)、锗化硅(silicon germanium,SiGe)、碳化硅(silicon carbide,SiC)、砷化镓(gallium arsenic,GaAs)、钻石(diamond)、砷化铟(indium arsenide,InAs)、磷化铟(indium phosphide,InP)、碳锗化硅(silicon germanium carbide,SiGeC)、及磷铟化镓(gallium indium phosphide,GaInP)。基底可能也包含各种特征例如各种掺杂区(doped region)、浅沟槽隔离(shallow trench isolation,STI)区域、源极/漏极特征、栅极堆叠物、介电特征,及/或多重内连线(multilevel interconnects)。

[0056] 依据各种实施例,方法100继续进行步骤104,形成光致抗蚀剂材料在基底上。光致抗蚀剂材料具有包含主链的聚合物。主链具有任何数量的链段及多个联结基。另外,每个链段包含紫外线可硬化(UV curable)基,光致抗蚀剂材料的细节提供在图2A及图2B。

[0057] 参照图1,形成光致抗蚀剂材料在基底上之后,方法100继续进行步骤106,实施第一曝光工艺来打断聚合物的主链。依据各种实施例,第一曝光工艺包含不使用光掩模的曝光工艺。此类聚合物的主链的打断可有利地将光致抗蚀剂材料的聚合物的晶粒尺寸缩小,及/或使光致抗蚀剂材料的聚合物的晶粒尺寸的分布变窄,进而缩小光致抗蚀剂线宽粗糙度。依据各种实施例的说明,第一曝光工艺可由将光致抗蚀剂材料曝光于具有紫外线波长例如波长介于10纳米至400纳米之间的辐射之下来实施。在一些实施例中,第一曝光工艺(亦即在方法100中的步骤106)可于形成光致抗蚀剂材料在基底上(亦即在方法100中的步骤104)的相同腔室中来实施。以下以图2A及2B图分别叙述关于打断聚合物的主链的细节。

[0058] 方法100之后继续进行步骤108,在光致抗蚀剂材料上实施第二曝光工艺。在第二曝光工艺期间,将基底在辐射光束下曝光藉此图案化光致抗蚀剂材料。使用光刻系统以辐射光束将形成于基底上的光致抗蚀剂进行曝光,此光刻系统提供根据集成电路设计布局的辐射图案。在一实施例中,光刻系统包含紫外线(UV)辐射、深紫外线(deep ultraviolet,DUV)辐射、极紫外线辐射(extreme ultraviolet,EUV)、X射线辐射及/或其他合适的辐射型态。在另外的实施例中,光刻系统包含带电粒子光刻系统例如电子束光刻系统或离子束光刻系统。

[0059] 应当注意的是步骤108实施的第二曝光工艺与步骤106实施的第一曝光工艺不同。

例如,在步骤108的第二曝光工艺包含通过光掩模使基底曝光,藉此在光致抗蚀剂层中形成潜像(latent image)。相比之下,如上述,步骤106实施的第一曝光工艺不使用遮罩因此在光致抗蚀剂层中没有潜像形成。另外,在一些特定的实施例中,第一曝光工艺可包含使用紫外线光源作为辐射源且第二曝光工艺可包含使用极紫外线光源作为辐射源。

[0060] 方法100继续进行步骤110,将曝光的光致抗蚀剂层显影以形成掩模元件(masking element)。掩模元件可用来形成半导体装置特征。可使用显影剂使经曝光的光致抗蚀剂形成光致抗蚀剂图案在基底上。此处,光致抗蚀剂层为由步骤110中的负型显影剂来显影的负型光致抗蚀剂层。“负型显影剂”一词是指选择性地将未接收曝光剂量(或在预定的临界曝光剂量值之下的曝光剂量)的范围溶解并移除的显影剂。在另一实施例中,显影剂可包含有机溶剂或有机溶剂的混合物,例如甲基戊基酮(methyl amyl ketone, MAK)或包含甲基戊基酮的混合物。在另一实施例中,显影剂包含水为基底的显影剂例如氢氧化四甲铵(tetramethylammonium hydroxide, TMAH)。使用包含将显影剂喷洒在曝光的光致抗蚀剂层上的显影剂,例如由旋转涂布工艺来喷洒。在另一实施例中,光致抗蚀剂层为由步骤110中的正型显影剂来显影的正型光致抗蚀剂层。“正型显影剂”一词是指选择性地将接收曝光剂量(或在预定的临界曝光剂量值之上的曝光剂量)的范围溶解且移除的显影剂。

[0061] 方法100可继续进行在此未特定叙述但本领域技术人员可理解的步骤,例如,可使基底经过润洗工艺,例如去离子(de-ionized, DI)水润洗。此润洗工艺可移除残余粒子。

[0062] 图2A显示在第一曝光工艺(亦即关于在图1中步骤106实施的第一曝光工艺)之前的光致抗蚀剂层的聚合物200的实施例的示意图。如图2A所示,聚合物200包含聚合物主链,其中主链还包含第一聚合物链段204、第二聚合物链段206、耦接至第一聚合物链段204和第二聚合物链段206的个别链段的紫外线可硬化(UV curable)基208,及联结基210。第一聚合物链段和第二聚合物链段可包含下列至少其中之一:聚羟基苯乙烯(poly-hydroxystyrene, PHS)聚合物、丙烯酸酯聚合物,具1-10碳原子的碳链,或任何合适的此技术领域已知的聚合物。紫外线可硬化基208可具有包含下列其中之一的化学式: $-C(=O)S-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NH-$ 、 $-C(=O)ONH-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C=C-O-C-$ 、 $-C=C-C(=O)O-$ 、 $-O-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)O-X-SH$ 、 $-C=C-C(=O)O-$ 及 $X-Si(OCH_3)_n$ ,  $n=1\sim 3$ , 其中X为脂肪基或芳香基、具有附接氢、氧或卤素原子的支链(branched)/无支链(unbranched)、环状/非环状的碳数在1-9的饱和碳链,例如烯基(alkene)、烷基(alkyl)、或苯(benzene)。关于联结基210,联结基210可包含芳香族化合物及/或脂肪族化合物。更特定地说,联结基210可包含具有附接氢、氧及/或卤素族的支链/无支链、环状/非环状的饱和碳链(具1-9碳数)。例如烯化合物、烷基化合物、及/或苯化合物

[0063] 参照图2A,通过让光致抗蚀剂层在紫外光辐射201下曝光,使聚合物主链可分割为至少两个链段。图2B显示光致抗蚀剂层的聚合物200在第一曝光工艺(亦即关于图1中步骤106实施的第一曝光工艺)之后的实施例的示意图。如图2B显示,在紫外光曝光工艺后,第一聚合物链段204和第二聚合物链段206因抛弃联结基210而互相断开,进而打断聚合物主链成为至少两个聚合物链段。此类聚合物主链的打断可有益地提供如上述较小的聚合物的晶粒尺寸。在一实施例中,在紫外光曝光工艺之后,可能对紫外线可硬化基208发生阳离子型光聚合(photopolymerization)过程,因此打断聚合物主链。

[0064] 图3示出光致抗蚀剂层的聚合物200在第一曝光工艺之前的实施例的具体例子。在



示出的实施例中,聚合物200能够以化学结构302来实现,其至少包含关于上述的图2A的第一聚合物链段204、第二聚合物链段206、紫外线可硬化基208,及联结基210。在一些具体例子中,聚合物200能够以化学结构304来实现,其至少包含第一聚合物链段204、第二聚合物链段206、紫外线可硬化基208,及联结基210。聚合物200也能够以化学结构306来实现,其至少包含第一聚合物链段204、第二聚合物链段206、紫外线可硬化基208,及联结基210。又在一些实施例中,聚合物200能够以化学结构308来实现,其至少包含第一聚合物链段204、第二聚合物链段206、紫外线可硬化基208,及联结基210。

[0065] 参照图4,依据各种实施例显示半导体装置的制造方法400。方法400以提供基底的步骤402为开始,在一些实施例中,基底包含硅。在一些其他的实施例中,基底可另外或额外地包含合适的半导体材料例如锗(germanium,Ge)、锗化硅(silicon germanium,SiGe),碳化硅(silicon carbide,SiC),砷化镓(gallium arsenic,GaAs),钻石(diamond),砷化铟(indium arsenide,InAs),磷化铟(indium phosphide,InP),碳锗化硅(silicon germanium carbide,SiGeC),及磷铟化镓(gallium indium phosphide,GaInP)。基底也可包含各种特征,例如各种掺杂区、浅沟槽隔离(shallow trench isolation,STI)、源极/漏极特征、栅极堆叠物、介电特征,及/或多重内连线(multilevel interconnects)。

[0066] 依据各种实施例,方法400继续进行步骤404,形成光致抗蚀剂材料在基底上。光致抗蚀剂材料具有聚合物,其包含具有至少两个链段和第一联结基和第二联结基的主链。在一些实施例中,第一联结基和第二联结基互相连接。更特定地说,第一联结基和第二联结基耦接于至少两个链段的第一链段和第二链段之间。光致抗蚀剂材料的细节以下于图5A说明。

[0067] 方法400继续进行步骤406,基底于辐射光束下曝光,藉以图案化光致抗蚀剂材料。使用光刻系统以辐射光束将形成于基底上的光致抗蚀剂进行曝光,此光刻系统提供根据集成电路设计布局的辐射图案。在一实施例中,光刻系统包含紫外线(UV)辐射、深紫外线(deep ultraviolet,DUV)辐射、极紫外线(extreme ultraviolet,EUV)辐射、X-射线辐射,及/或其他类型的辐射。在另外的实施例中,光刻系统包含带电粒子光刻系统,例如电子束或离子束光刻系统。

[0068] 参照图4,之后方法400继续进行步骤408,对图案化的光致抗蚀剂材料实施热处理工艺。在一些实施例中,此热处理可称为后烤(post-baking)工艺或曝光后烘烤(post-exposure baking,PEB)工艺。在后烤工艺期间,使用合适的烘烤机制例如加热板(hotplate)或烘箱让具有图案化的光致抗蚀剂材料的基底加热至提高的烘烤温度。在一实施例中,可使烘烤温度在100°C至250°C或更热的范围来实施。另外,可使用其他合适的烘烤温度。在一些实施例中,后烤工艺可为硬烘烤(hard baking)工艺。

[0069] 方法400继续进行步骤410,将已处理的光致抗蚀剂层显影以形成掩模元件(masking element)。掩模元件可用来形成半导体装置特征。可对已处理的光致抗蚀剂施以显影剂以在基底上形成光致抗蚀剂图案。此处,光致抗蚀剂层为由步骤410中的负型显影剂来显影的负型光致抗蚀剂层。“负型显影剂”一词是指选择性地将未接收曝光剂量(在预定的临界曝光剂量值之下的曝光剂量)的范围溶解并移除的显影剂。在另外的实施例中,显影剂可包含有机溶剂或有机溶剂的混合物,例如甲基戊基酮(methyl amyl ketone,MAK)或包含甲基戊基酮的混合物。在其他的实施例中,显影剂包含水为基底的显影剂例如氢氧化四

甲铵(tetramethylammonium hydroxide, TMAH)的显影剂。显影剂的实施包含喷洒显影剂在曝光的光致抗蚀剂层上,例如由旋转涂布工艺来实施。在一实施例中,显影剂可移除光致抗蚀剂的未曝光区域且留下已受曝光的区域。在另外的实施例中,光致抗蚀剂层为步骤410中由正型显影剂来显影的正型光致抗蚀剂层。“正型显影剂”一词是指选择性地接收曝光剂量(或在预定的临界曝光剂量值之上的曝光剂量)的范围溶解且移除的显影剂。

[0070] 方法400可以更进一步以此处未被特定叙述,但本领域技术人员可理解的步骤继续。例如,使基底经过润洗工艺例如以去离子(de-ionized, DI)水润洗,润洗工艺可移除残余粒子。

[0071] 依据说明的各种实施例,光致抗蚀剂材料可含有光酸产生器(photo acid generator, PAG)。在一实施例中,当吸收光能量(例如在图4的步骤404中说明的辐射光束)时,光酸产生器分解且形成一数量的酸。光酸产生器的例子为以下提供的能够在曝光之后即产生酸的化合物。应当理解的是可使用单独的光酸产生器或以两种或更多种的光酸产生器的混合的组合。合适的光酸产生器包含鎇盐(onium salts)、硒盐(selenium salts)、磷盐(phosphonium salts)、碘盐(iodonium salts)、铈盐(sulfonium salts)、有机卤(organic halogen)化合物、邻-硝基苯磺酸盐(o-nitrobenzylsulfonate)化合物、N-亚胺磺酸盐(N-iminosulfonate)化合物、N-亚胺基磺酸盐(N-imidosulfonate)化合物、重氮磺酸盐(diazosulfonate)化合物、磺酰亚胺(sulfonamide)化合物、重氮二磺酸盐(diazodisulfonate)化合物及二砜(disulfone)化合物。

[0072] 在依据各种说明的实施例中,光致抗蚀剂材料也可包含热酸产生器(thermal acid generator, TAG)。在热处理之后(例如在图4的步骤408中所示出的处理工艺),热酸产生器分解且形成一数量的酸。一般热酸产生器在温度上非敏感性,意即热酸产生器接收热能量时比接收光能量可反应形成酸。也就是,热酸产生器在上述步骤406的曝光工艺期间不形成酸。取而代之的是,在步骤406期间实施的曝光工艺期间只有光酸产生器在光致抗蚀剂层中形成酸。

[0073] 如以上所述,在步骤408的热处理工艺可在约250°C的温度实施,更适合的是约150°C或约100°C。也就是,在一实施例中,在约100°C至约250°C之间的温度实施热处理工艺。在此处使用的热酸产生器的例子包含离子(ionic)热酸产生器例如包含氟化磺酸盐(fluorinated sulfonate)的磺酸盐。盐类的实施例包含铵盐(ammonium salts)。应当理解的是,可使用单一热酸产生器或使用两种或更多种热酸产生器的混合物的组合。

[0074] 在一些实施例中,热酸产生器在热处理后即产生具有pKa小于约2(或小于约1,或小于约0)的酸。在一些实施例中,热酸产生器不含有芳香环族(moiety)。在一些实施例中,热酸产生器包括(或在加热后产生)具有1或更多个碳原子的阴离子成分。

[0075] 图5A显示在处理工艺(亦即在关于图4中的步骤408所实施的热处理工艺)之前,形成在基底上的光致抗蚀剂层的聚合物500的实施例的示意图。如图5A所示,聚合物500包含聚合物主链,其中主链还包含第一聚合物链段504、第二聚合物链段506、第一联结基508及第二联结基510。在图5A示出的实施例中,第一和第二聚合物链段通过第一联结基508和第二联结基510的联结互相耦接。第一和第二聚合物链段可包含下列至少其中之一:聚羟基苯乙烯(poly-hydroxy-styrene, PHS)聚合物、丙烯酸酯聚合物、具有1-10碳原子的碳链及在公知技术中已知的任何合适的聚合物。第一联结基508可具有一化学式其包含下列至少其

中之一：-S-、-P-、-P(O<sub>2</sub>)-、-C(=O)S-、-C(=O)O-、-O-、-N-、C(=O)N-、-SO<sub>2</sub>O-、-SO<sub>2</sub>S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-。至于第二联结基510，第二联结基510可包含酸不稳定基(acid-labile group, ALG)，及/或具有孤电子对例如-C-O-C-、-C-OH-、-C-NH-C-、-R-NH<sub>2</sub>-及-R-S-R-，其中R可为具有以直链、支链或环状结构的碳氢化合物结合至氢原子的烷基。烷基也可含有杂原子例如氮或氧。在一些实施例中，烷基可包含CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>或C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>的一个或更多个。在其他的实施例中，酸不稳定基为合并酸不稳定基和碱的功能的化合物。碱可包含含有氮的碱，其选自任何合适的碱，含有胺(-NH<sub>2</sub>、-NHR)、磺胺(sulfonium amines, -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>NHR)、-CONH<sub>2</sub>、-CONHR、-CSNH<sub>2</sub>、-C=CNH<sub>2</sub>、-C=CNHR、吡啶-NH<sub>2</sub>(pyridine-NH<sub>2</sub>)、苯胺(phenyl-NH<sub>2</sub>)、吡咯-NH<sub>2</sub>(pyrrole-NH<sub>2</sub>)或噻吩-NH<sub>2</sub>(thiophene-NH<sub>2</sub>)，其中R表示烷基、芳香基、取代的烷基、取代的芳香基、杂芳香环(hetero aromatic ring)、杂原子、环状基或取代的环状基。在一些实施例中，酸不稳定基为基底的化合物包含具有三级碳作为良好脱离基(leaving group)的大型单位(bulky unit)。酸不稳定基为基底的化合物可选自于三级丁基(t-butyl)、三级丁氧基羰基(tert-butoxycarbonyl)、二级降莰基(iso-norbornyl)、2-甲基-2-金刚烷基(2-methyl-2-adamantyl)、2-乙基-2-金刚烷基(2-ethyl-2-adamantyl)、3-四氢呋喃基(3-tetrahydrofuran, THF)、内酯基(lactone)、2-四氢呋喃基(2-THF)或2-四氢吡喃基(2-tetrahydropyranyl, THP)基的酯类。在各种实施例中，酸不稳定基为基底的化合物包含在热烘烤之后可与光致抗蚀剂聚合物交联的交联剂端(cross-linker site)。在其他的实施例中，酸不稳定基为基底的化合物不包含交联剂侧且在热烘烤之后扩散。

[0076] 参照图5A，经由实施热处理工艺(亦即关于图4的步骤408)，聚合物主链由第一联结基508吸收酸503后可分成至少两个链段。酸503可由光酸产生器及/或热酸产生器。更特定地说，在曝光工艺期间(亦即关于图4的步骤406)，酸503可由光酸产生器制造；在热处理工艺(步骤408)期间，酸503可由热酸产生器。在依据各种说明的实施例中，光酸产生器和热酸产生器都不包含在聚合物主链中。图5B更显示在热处理工艺(亦即关于图4的步骤408)之后，光致抗蚀剂层的聚合物500的实施例的示意图。如图5B所示，在热处理工艺之后，第一聚合物链段504和第二聚合物链段506耦接。更特定地说，第一联结基508吸收酸503且第一联结基508与第二联结基510断开，因此，进而，聚合物主链打断成为至少两个聚合物链段。此类聚合物主链的打断可有利地提供如上述的较小的聚合物的晶粒尺寸。

[0077] 图6显示光致抗蚀剂层的聚合物主链的打断的实施例。更特定地说，聚合物602显示聚合物主链的一例子，聚合物主链包含，第一聚合物链段504、第二聚合物链段506、在处理工艺(亦即关于图4所实施的热处理步骤408)之前的第一联结基508和第二联结基510；聚合物604显示聚合物主链经由第一联结基508接收由光酸产生器及/或热酸产生器在处理工艺之后的酸503而打断的一例子。图7更显示光酸产生器和热酸产生器的例子，在一些实施例中，光酸产生器可包含化学结构702、704(A为烷基)、706、708、710、712、714、716和718的至少其中之一。热酸产生器可包含化学结构720、722、724、726、728、730和732的至少其中之一。

[0078] 各种优点可存在于此处叙述的方法、装置和组成的实施例中。本公开提供用于光致抗蚀剂层的材料，使用这些材料和方法的实施例可由将光致抗蚀剂聚合物的晶粒尺寸缩小及/或将光致抗蚀剂聚合物的晶粒尺寸分布变窄来提供改善的光致抗蚀剂线宽粗糙度(意即较小的线宽粗糙度)。另外，可经由通过紫外线预曝光(pre-exposure UV)工艺或曝光

后烘烤(post-exposure baking)工艺将聚合物主链打断来实现此类晶粒尺寸的减小。因此,此处公开的材料和方法可提供更准确的图案化、更清楚的图案解析度、更低的重加工(rework)或废料率及/或其他的益处。

[0079] 本公开提供半导体装置的制造方法。在一实施例中,方法包含形成光致抗蚀剂材料在基底上,光致抗蚀剂材料具有聚合物其包含具有链段和联结基的主链,链段包含碳链和紫外线(UV)可硬化基,紫外线可硬化基耦接于碳链和联结基;实施第一曝光工艺其经由将联结基与每个链段的连接的紫外线可硬化基的去耦接来打断聚合物的主链;实施第二曝光工艺以形成图案化的光致抗蚀剂层;以及将图案化的光致抗蚀剂层显影。

[0080] 在另外的实施例中,制造半导体装置的方法包含形成光致抗蚀剂材料在基底上,光致抗蚀剂材料具有聚合物其包含具有至少两个链段的主链且第一联结基和第二联结基互相连接,其中第一联结基和第二联结基耦接于至少两个链段的第一链段和第二链段之间;将光致抗蚀剂材料图案化以形成图案化的光致抗蚀剂层;用一方式处理图案化的光致抗蚀剂层其通过让第一联结基与第二联结基的断开来打断聚合物的主链;以及显影图案化的光致抗蚀剂层。

[0081] 在另外的实施例中,使用在光蚀刻法图案化工艺的光致抗蚀剂材料包含具有可打断的聚合物的主链。更特定地说,主链包含至少两个链段和第一联结基,其中每个链段包含碳链和紫外线(UV)可硬化基其耦接至具有与第一联结基连接的碳链。

[0082] 关于前述几个实施例的概要特征,本领域技术人员应当理解其可容易地使用本公开作为基础用于设计或调整其他工艺及结构以实现相同用途及/或达成此处提出的相同的优点。本领域技术人员也应当理解此相等的建构并不背离本公开的精神与范围,及本领域技术人员可能做出的各种改变、取代及交替皆不背离本公开的精神及范围。

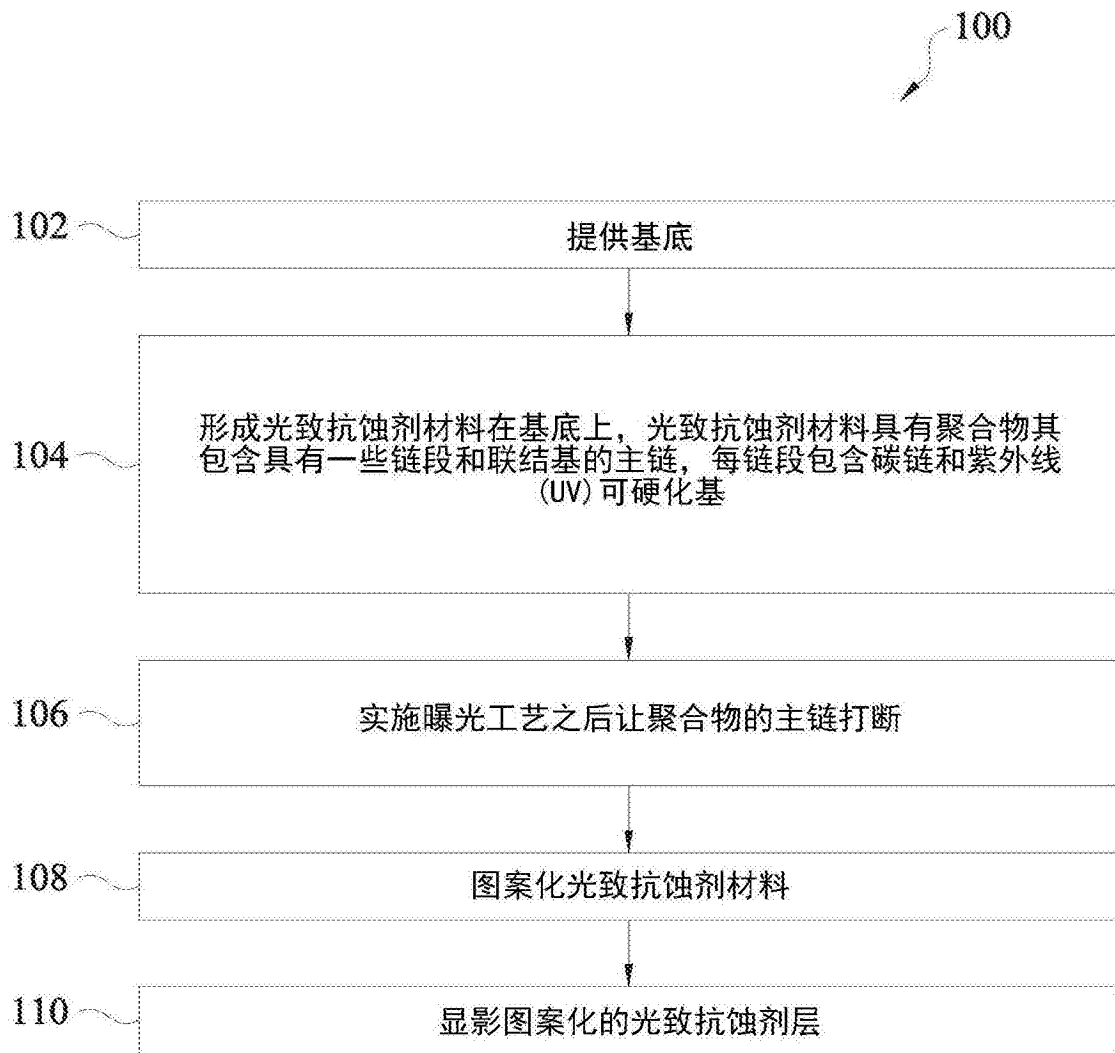


图1

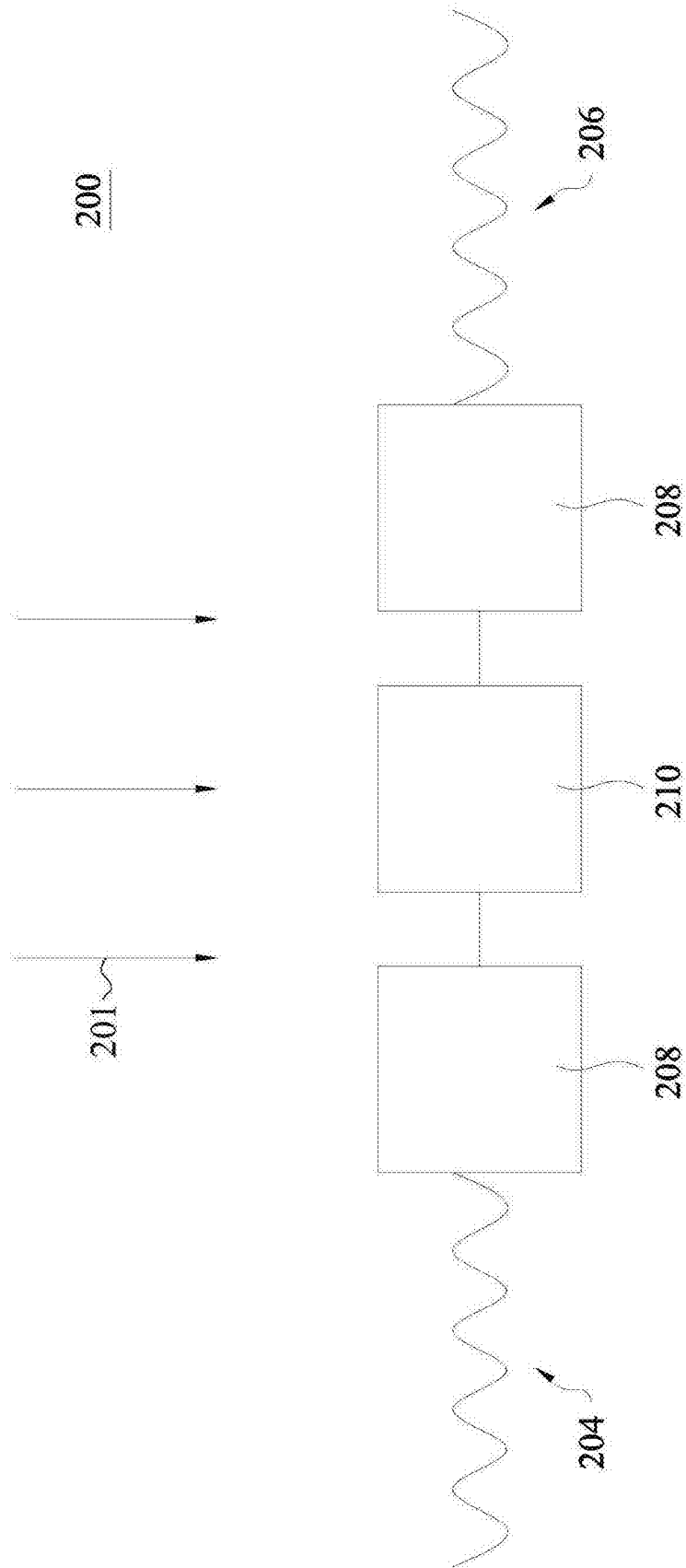


图2A

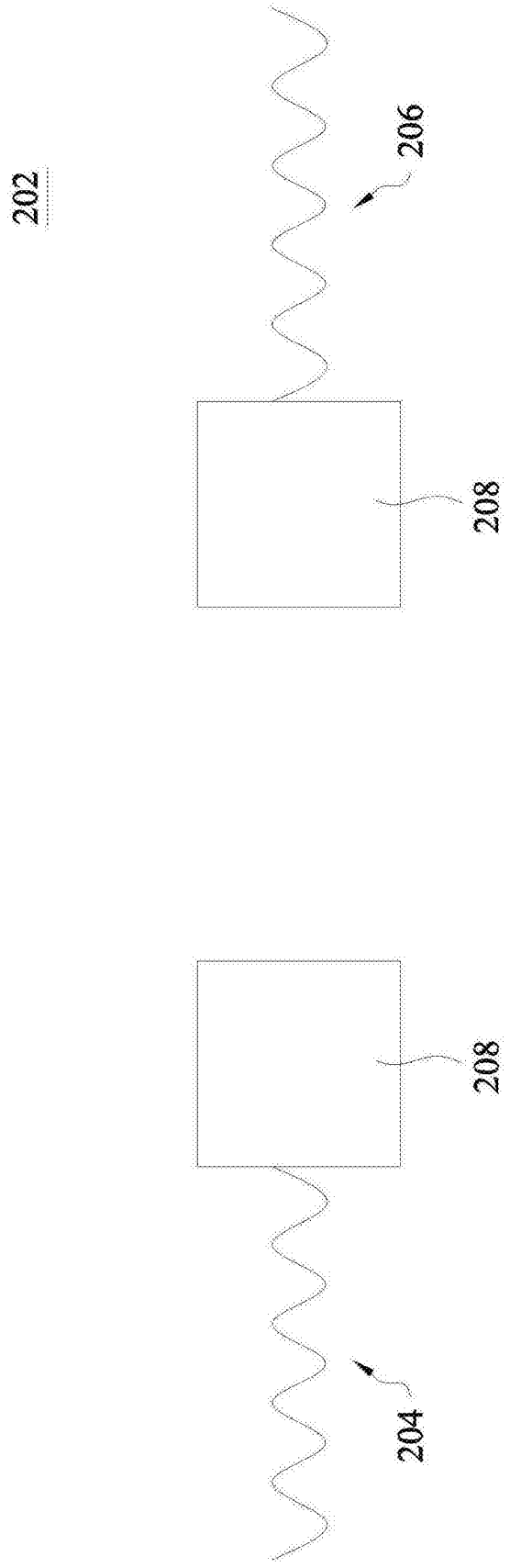


图2B

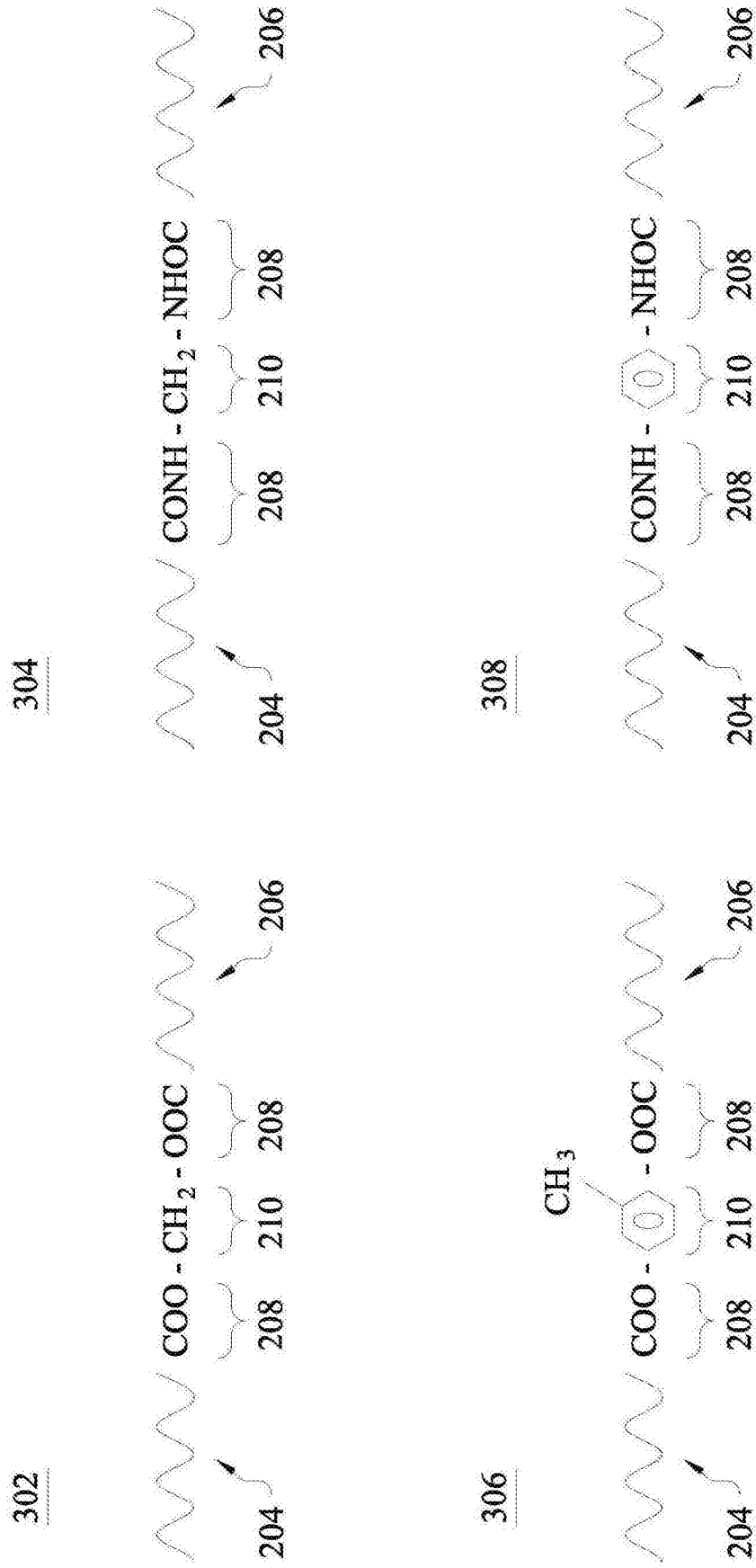


图3



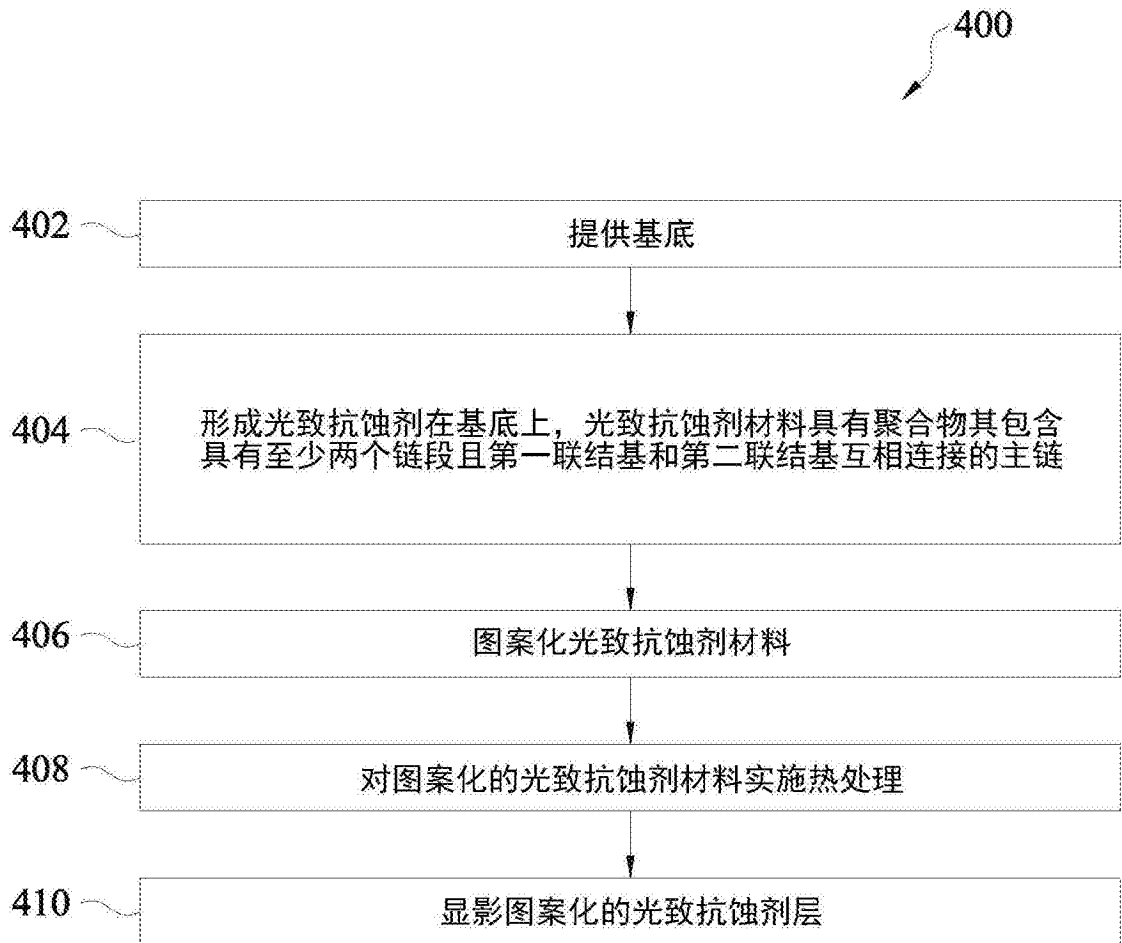


图4

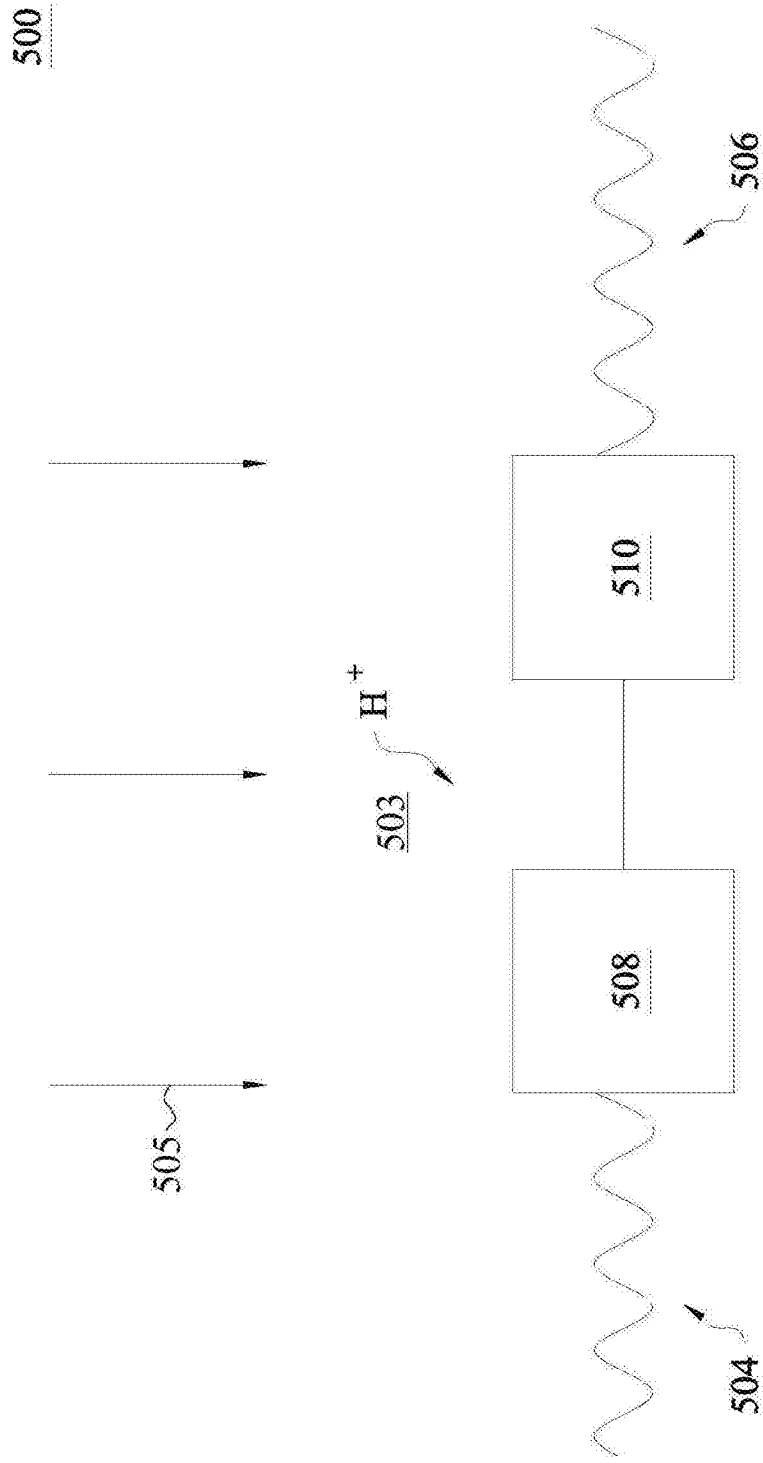


图5A

502

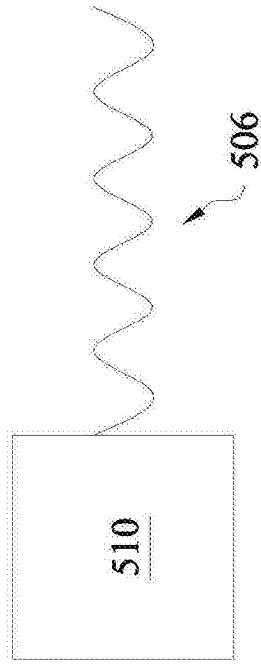
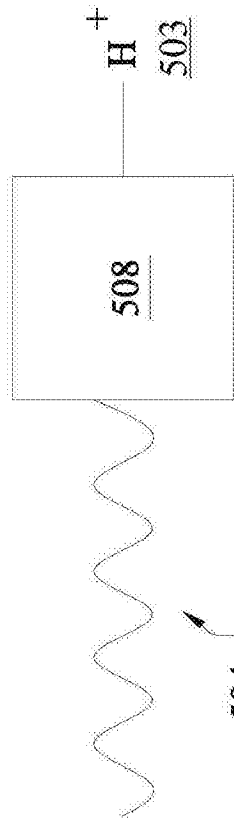


图5B



602

604

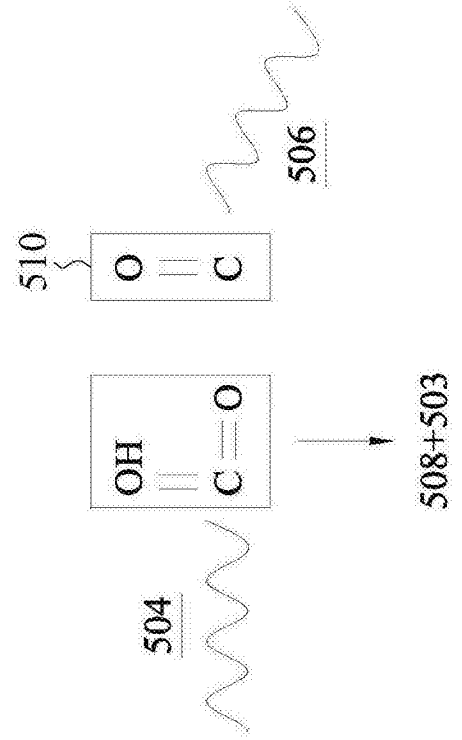


图6

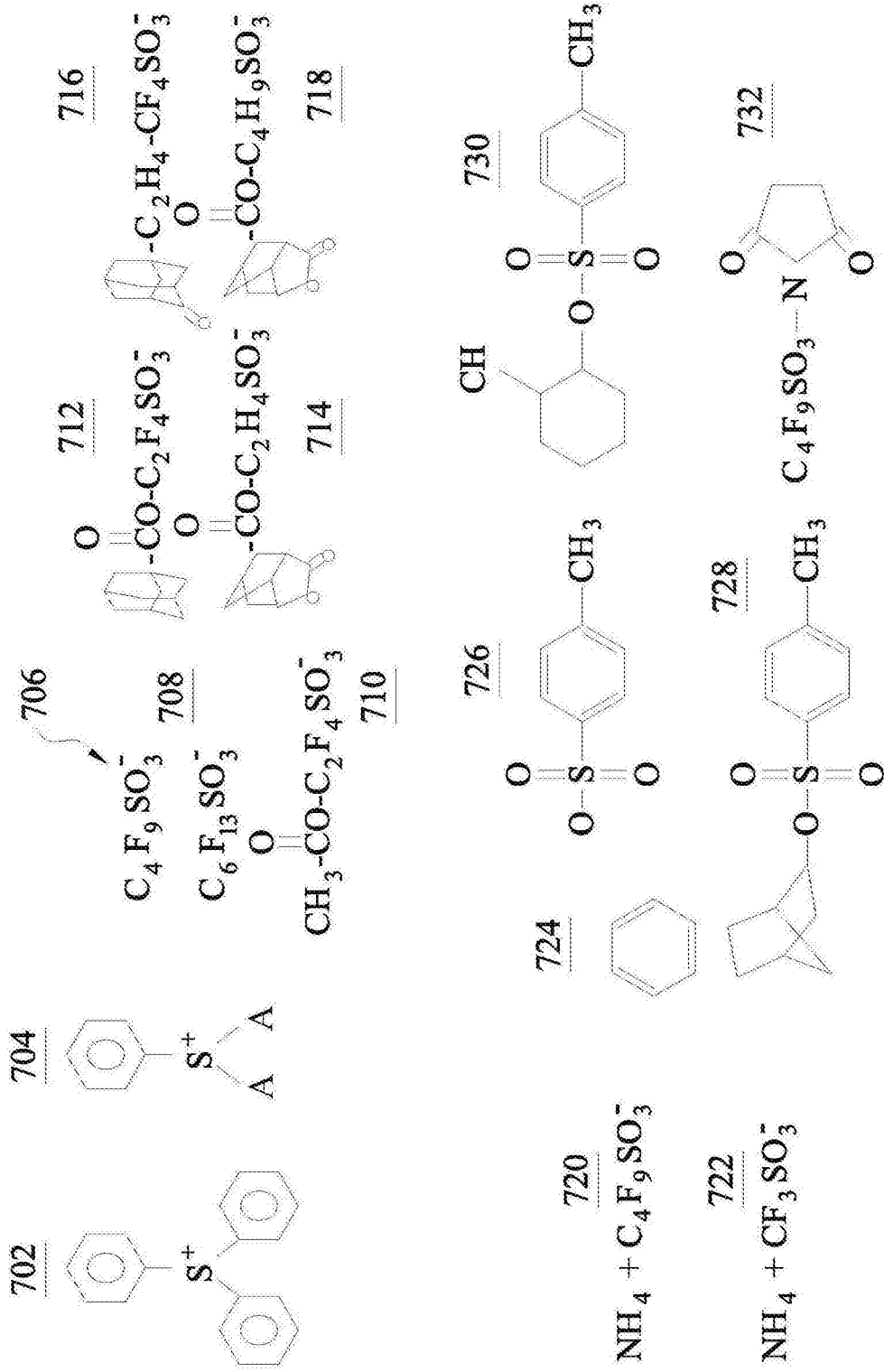


图7