



(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 I496242 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：099131567

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 17 日

(51)Int. Cl. : H01L21/768 (2006.01)

H01L21/31 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/29 美國

12/569,200

(71)申請人：萬國商業機器公司(美國) INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：林慶煌 LIN, QINGHUANG (CN)；紐梅耶 戴博艾 A NEUMAYER, DEBORAH A. (US)

(74)代理人：李宗德

(56)參考文獻：

TW 478064

CN 101483171A

US 2008/0150091A1

審查人員：周楷智

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：10 共 83 頁

(54)名稱

具階梯組成頂蓋層的可圖案化低介電常數內連線結構及其製造方法

PATTERNABLE LOW-K DIELECTRIC INTERCONNECT STRUCTURE WITH A GRADED CAP LAYER AND METHOD OF FABRICATION

(57)摘要

本發明揭示一種內連線結構，其包括至少一個圖案化及固化之低 k 材料，位在圖案化階梯組成頂蓋層(patterned graded cap layer)的表面上。該至少一個固化及圖案化低 k 材料及該圖案化階梯組成頂蓋層各具有嵌入其中的導電填充區域。該圖案化及固化低 k 材料為固化物，包括官能基化聚合物、共聚物、或包括至少兩個具有一或多個酸敏可成像基團之聚合物及/或共聚物之任何組合之摻合物(blend)，及該階梯組成頂蓋層包括用作障壁區域的下方區域及具有永久性抗反射塗層之抗反射特性的上方區域。

An interconnect structure is provided that includes at least one patterned and cured low-k material located on a surface of a patterned graded cap layer. The at least one cured and patterned low-k material and the patterned graded cap layer each have conductively filled regions embedded therein. The patterned and cured low-k material is a cured product of a functionalized polymer, copolymer, or a blend including at least two of any combination of polymers and/or copolymers having one or more acid-sensitive imageable groups, and the graded cap layer includes a lower region that functions as a barrier region and an upper region that has antireflective properties of a permanent antireflective coating.

## 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：99131567

※ 申請日：99年9月17日

※IPC 分類：

H01L 21/768 (2006.01)

21/31 (2006.01)

21/627 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具階梯組成頂蓋層的可圖案化低介電常數內連線結構及其製造方法

PATTERNABLE LOW-K DIELECTRIC INTERCONNECT  
STRUCTURE WITH A GRADED CAP LAYER AND METHOD OF  
FABRICATION

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種內連線結構，其包括至少一個圖案化及固化之低 k 材料，位在圖案化階梯組成頂蓋層 (patterned graded cap layer) 的表面上。該至少一個固化及圖案化低 k 材料及該圖案化階梯組成頂蓋層各具有嵌入其中的導電填充區域。該圖案化及固化低 k 材料為固化物，包括官能基化聚合物、共聚物、或包括至少兩個具有一或多個酸敏可成像基團之聚合物及 / 或共聚物之任何組合之摻合物 (blend)，及該階梯組成頂蓋層包括用作障壁區域的下方區域及具有永久性抗反射塗層之抗反射特性的上方區域。

三、英文發明摘要：

An interconnect structure is provided that includes at least one patterned and cured low-k material located on a surface of a patterned graded cap layer. The at least one cured and patterned low-k material and the patterned graded cap

layer each have conductively filled regions embedded therein. The patterned and cured low-k material is a cured product of a functionalized polymer, copolymer, or a blend including at least two of any combination of polymers and/or copolymers having one or more acid-sensitive imageable groups, and the graded cap layer includes a lower region that functions as a barrier region and an upper region that has antireflective properties of a permanent antireflective coating.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖9。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

12 基板

14、14' 階梯組成頂蓋層

18' 第一固化低k材料

22' 固化的第二低k材料

26 導電材料

38、40 氣隙頂蓋

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本揭示內容一般有關內連線結構及其製造方法。明確地說，本揭示內容揭示單鑲嵌及雙鑲嵌低  $k$  內連線結構(各包括可圖案化低  $k$  介電質的至少一個固化物位在階梯組成頂蓋層上)及其製造方法。

### 【先前技術】

眾所周知，隨著特徵大小縮減以及單位面積裝置數及內連線層級數增加，內連線信號的傳播速度是控制整體電路速度的最重要因數之一。在整個半導體工業中，一直有強烈的需求要增加縱橫比(即，高度與寬度的比率)，及降低用以電絕緣金屬導電線路之層間介電質(ILD)材料的介電常數  $k$ 。結果，內連線信號由於電阻-電容(RC)延遲減少而在導體中的行進速度更快。

先進的半導體晶片使用銅(Cu)作為電導體及使用無機/有機矽酸鹽作為低介電常數(低  $k$ )介電質，及具有高達十二層的 Cu/低  $k$  內連線層。這些 Cu/低  $k$  內連線層係以稱為雙鑲嵌的反覆添加製程製造，其包括數個處理步驟，其詳細說明如下。

當在多層架構內製造積體電路布線時，通常使用光圖案化及電漿蝕刻技術，如光微影製程與利用電漿製程的後續蝕刻，以數千個開口圖案化如氧化矽或低  $k$  絕緣體的絕緣或介電材料，以生成導電線路開口及/或介層開口。

可惜的是，由於所引入低 k 材料的新材料化學性質，很難實施將低 k 材料(通常是介電常數低於氧化矽介電常數的介電質)引入進階內連線的策略。此外，低 k 介電質基本上展現比氧化矽弱的電及機械特性。此外，低 k 介電質選項在不同的內連線處理步驟期間通常容易受損。在低 k 介電材料中所觀察到的損壞由於介電常數增加及吸水性增加而顯現，因而導致效能及裝置可靠性降低。

一個克服低 k 材料之整合問題的方法是在低 k 介電材料的表面上增加至少一個犧牲硬遮罩層，來保護這些低 k 介電材料。雖然硬遮罩層可用來保護低 k 材料，但犧牲硬遮罩層的存在卻因需要更多的薄膜沉積、圖案轉印蝕刻、及移除硬遮罩層，大幅增加製程的複雜性。

先進的線路後段(BEOL)整合製程稱為低溫氧化物(LTO)製程，使用高達八層犧牲遮罩材料製造兩層雙鑲嵌內連線結構。例如，形成雙鑲嵌內連線的介層優先 LTO 整合包括以下步驟：沉積介電材料於包括圖案化導體的基板上；形成至少一個介層於介電材料中，致使至少一個介層位在圖案化導體之上；沉積一層平坦化材料於介電材料上及介層中；沉積一層障壁材料於該層平坦化材料上；沉積至少一層成像材料於該層障壁材料上；形成至少一個溝渠於成像材料、障壁材料及平坦化材料中，致使至少一個溝渠位在介層之上；在形成溝渠於平坦化材料中的同時或之後，移除成像材料；轉印至少一個溝渠至介電材料，致使至少一個溝渠位在介層之上；在轉印至少一個溝渠至介電材料的同時或之後，移除障壁材料；及移除平坦化材料。

形成雙鑲嵌內連線結構的線路優先 LTO 整合包括以下步驟：沉積介電材料於包括圖案化導體的基板上；形成至少一個溝渠於介電材料中，致使至少一個溝渠位在圖案化導體之上；沉積一層平坦化材料於介電材料上及溝渠中；沉積一層障壁材料於該層平坦化材料上；沉積至少一層成像材料於該層障壁材料上；形成至少一個介層於成像材料、障壁材料及平坦化材料中，致使至少一個介層位在溝渠及圖案化導體之上；在形成介層於平坦化材料中的同時或之後，移除成像材料；轉印至少一個介層至介電材料，致使至少一個介層位在溝渠及圖案化導體之上；在轉印至少一個介層至介電材料的同時或之後，移除障壁材料；及移除平坦化材料。

諸如上述 LTO 整合架構的整合架構非常複雜、沒有效率且昂貴。例如，介層優先 LTO 整合架構需要十層薄膜及二十一個製程步驟才能形成兩層雙鑲嵌介電結構。換句話說，80%的薄膜在最終內連線結構中是不需要的。

雖然上述先前技術雙鑲嵌整合架構在半導體製造中極受歡迎，但卻有以下若干缺點，包括：第一，由於先進晶片需要許多層(多達十二層)連接晶片內的微型電晶體及連接印刷電路板，因而雙鑲嵌整合架構構成高級半導體晶片製造成本的一大部分。第二，由於形成內連線所需的許多層薄膜造就引入缺陷的機會，進而降低製造產量，因而雙鑲嵌整合架構為降低產量的主要原因。第三，雙鑲嵌整合架構非常沒有效率且造成極大的複雜性。目前的雙鑲嵌整合架構需要許多犧牲薄膜(為薄膜堆疊的 80%)來圖案化及保護脆弱層間介電膜在處理期間不會受損。在圖案化及銅電鍍後，必須移除這

些犧牲圖案化及保護膜。第四，引入新的較低 k 材料的所得效能常常因為需要較高 k 非犧牲材料(諸如覆蓋層、硬遮罩層、或較厚的銅障壁層)而抵銷。第五，先前技術的複雜雙鑲嵌製程延長了製造的整備時間及 R&D 開發週期。第六，電漿蝕刻製程是昂貴且通常不可靠的製程，並需要預先支付大筆的資本投資。

有鑑於上文，因此需要簡化包括低 k 介電質之內連線(單鑲嵌及雙鑲嵌)的形成，以節省成本及提高製造效率。

### 【發明內容】

上述先前技術之製造內連線(單鑲嵌及雙鑲嵌)結構之製程的問題可使用本發明之大幅簡化的整合方法來解決。本發明因此有關一種形成內連線結構的方法，該內連線結構為積體電路及微電子裝置的永久性部分，具有結合階梯(漸變)組成頂蓋層的可圖案化低 k 介電質。階梯組成頂蓋層存在於基板及上覆的可圖案化低 k 介電材料之間，包括用作障壁層的下方區域及具有永久性抗反射塗層特性的上方區域。至少一個中間區域位在階梯組成頂蓋層的上方及下方區域之間。本文所述的階梯組成頂蓋層取代在整合可圖案化低 k 材料之先前製程中採用、包含介電頂蓋及抗反射塗層(ARC)的多層堆疊。本文所述的階梯組成頂蓋層提供一種更簡單的薄膜堆疊，及因此解決在先前技術製程所採用的多層堆疊中，在 ARC/頂蓋開啟製程期間的輪廓降解 (profile degradation) 問題。此外，本文所述的較薄階梯組成頂蓋層減少用來開啟頂蓋層的電漿蝕刻製程時間，因此減少電漿對可圖案化低 k 材料所可能造成的損壞。



本文所述本發明亦藉由結合光阻及介電材料的功能於一單一材料中，避免先前技術之傳統 BEOL 整合的缺點。此一材料稱為光可圖案化低 k 介電質(或簡稱可圖案化低 k 材料)，在微影圖案化製程期間可用作光阻，因此不需要另外使用光阻。在微影圖案化後，可圖案化低 k 介電質其後可在圖案化後固化期間轉換成低 k 材料。以此方式，本發明方法省去低 k 介電材料及複雜犧牲薄膜堆疊的電漿蝕刻及圖案化低 k 介電材料所需的製程。

在本發明之一具體實施例中，提供一種內連線結構，其包括至少一個圖案化及固化低 k 材料，直接位在圖案化階梯組成頂蓋層的表面上。該至少一個圖案化及固化低 k 材料及該圖案化階梯組成頂蓋層各具有嵌入其中的導電填充區域。圖案化及固化低 k 材料包含可圖案化組成的固化物，可圖案化組成包含官能基化聚合物、共聚物、或包括至少兩個具有一或多個光敏/酸敏可成像基團之聚合物及/或共聚物之任何組合的摻合物。階梯組成頂蓋層包括用作障壁層的下方區域及具有永久性抗反射塗層特性的上方區域。至少一個中間區域位在上方及下方區域之間。至少一個中間區域以形成階梯組成頂蓋層之上方及下方區域時使用的前驅物組合形成。

在本發明之另一具體實施例中，提供一種雙鑲嵌內連線結構，其包括：下方圖案化及固化低 k 材料，直接位在圖案化階梯組成頂蓋層上；及鄰接的上方圖案化及固化低 k 材料，位在下方圖案化及固化低 k 材料上。下方及上方圖案化及固化低 k 材料和圖案化階梯組成頂蓋層各具有導電填充

區域嵌入其中。圖案化及固化的上方及下方低 k 材料為相同或不同之可圖案化組成的固化物，可圖案化組成包含官能基化聚合物、共聚物、或包括至少兩個具有一或多個光敏/酸敏可成像基團之聚合物及/或共聚物之任何組合的摻合物。階梯組成頂蓋層包括用作障壁層的下方區域及具有永久性抗反射塗層特性的上方區域。至少一個中間區域位在階梯組成頂蓋層的上方及下方區域之間。

在本發明之另一具體實施例中，提供一種含有氣隙的雙鑲嵌內連線結構，其包括至少一個氣隙位在至少一個圖案化及固化的可圖案化低 k 材料內，鄰近但不直接鄰接亦位在至少一個圖案化及固化的可圖案化低 k 材料內的導電填充區域。

在本發明之另一具體實施例中，提供一種製造內連線結構的方法，其包括直接在階梯組成頂蓋層的表面，提供至少一個可圖案化低 k 材料。該至少一個可圖案化低 k 材料為可圖案化組成 (patternable composition)，包含官能基化聚合物、共聚物、或包括至少兩個具有一或多個光敏/酸敏 (photo/acid-sensitive) 可成像基團之聚合物及/或共聚物之任何組合的摻合物，及該階梯組成頂蓋層包括用作障壁層的下方區域及具有永久性抗反射塗層之抗反射特性的上方區域。至少一個中間區域位在階梯組成頂蓋層的上方及下方區域之間。至少一個內連線圖案形成於至少一個可圖案化低 k 材料及階梯組成頂蓋層內。至少一個內連線圖案在未利用一另外光阻材料的情況下形成。至少一個圖案化的可圖案化低 k 材料固化成固化的介電材料，具有不大於 4.3 的介電常數。

至少一個內連線圖案填充有導電材料。

在本發明之又另一具體實施例中，提供一種製造雙鑲嵌內連線結構的方法，其包括直接在階梯組成頂蓋層的表面，提供第一可圖案化低 k 材料。該第一可圖案化低 k 材料為可圖案化組成，包含官能基化聚合物、共聚物、或包括至少兩個具有一或多個光敏/酸敏可成像基團之聚合物及/或共聚物之任何組合的摻合物，及該階梯組成頂蓋層包括用作障壁層的下方區域及具有永久性抗反射塗層之抗反射特性的上方區域。至少一個中間區域位在階梯組成頂蓋層的上方及下方區域之間。第一內連線圖案在第一可圖案化低 k 材料內形成而不用一另外的光阻。第二可圖案化低 k 材料提供於具有第一內連線圖案之第一圖案化低 k 材料的頂部上。第二可圖案化低 k 材料具有與第一可圖案化低 k 材料的相同或不同可圖案化組成。第二內連線圖案在第二可圖案化低 k 材料內形成而不用一另外的光阻。對第一及第二圖案化的可圖案化低 k 材料施加圖案化後固化，將其轉換成固化低 k 介電材料或若干固化低 k 介電材料。在階梯組成頂蓋層的暴露部分中提供至少一個開口，及以導電材料填充第一及第二內連線圖案以及在階梯組成頂蓋層內的開口。

在本發明之又另一具體實施例中，提供一種製造雙鑲嵌內連線結構的方法如上，但在階梯組成頂蓋層的暴露部分、以及第一及第二內連線圖案中提供至少一個開口後，及在以導電材料填充第一及第二可圖案化低 k 材料以及階梯組成頂蓋層的開口前，施加圖案化後固化。

在本發明之又另一具體實施例中，提供一種在形成標準金屬填充雙鑲嵌內連線結構後，製造含有氣隙的雙鑲嵌內連線結構的方法。

可以看出，本發明使用的可圖案化低 k 材料在執行固化步驟後，變成內連線結構的永久性元件。亦可以看出，本發明使用的階梯組成頂蓋層也變成內連線結構的永久性元件。

### 【實施方式】

本發明揭示包括可圖案化低 k 材料及階梯組成頂蓋層(用作介電頂蓋兼抗反射塗層(ARC))的內連線結構及製造該等內連線結構的方法，現將參考以下論述及本申請案所附圖式來詳細說明。注意，本申請案附圖僅提供用於解說，因此，這些圖式並未按比例繪製。

本文所揭示的本發明藉由利用階梯組成頂蓋層，而非另外使用包括介電頂蓋及上覆 ARC 的多層堆疊，避免先前技術內連線結構因可圖案化低 k 介電質所形成的輪廓降解及電漿損壞問題。另外，本發明藉由使用結合光阻及介電材料功能於一材料中的可圖案化低 k 材料，避免先前技術之傳統內連線整合的缺點。此可圖案化低 k 材料在微影圖案化製程期間用作光阻，及因此不需要或使用一另外的光阻。注意，採用的可圖案化低 k 材料為具有以下兩個功能的任何材料：在圖案化製程期間用作光阻，及其後在圖案化後固化製程期間轉換成低 k 介電質。因此，可圖案化低 k 材料的固化物可用作永久性晶片上介電絕緣體。可圖案化低 k 材料可從液相或氣相沉積。使用用語「固化」是指選自以下項目的製

程之一：熱固化、電子束固化、紫外光(UV)固化、離子束固化、電漿固化、微波固化或其組合。可圖案化低 k 材料的「固化」物是可圖案化低 k 材料在接受上述固化製程之一後的產物。可圖案化低 k 材料的「固化」物與可圖案化低 k 材料在化學性質及物理、機械及電特性上有所不同。

現將參考圖 1-8 說明本發明之一具體實施例，圖 1-8 圖解其中形成雙鑲嵌內連線結構的較佳具體實施例，該雙鑲嵌內連線結構包括固化的可圖案化低 k 材料及階梯組成頂蓋層。儘管說明及圖解此較佳具體實施例，但亦可用此方法形成單鑲嵌內連線結構，請見圖 10。

圖 1 圖解所利用的初始結構 10，其包括基板 12 及位在基板 12 表面上的階梯組成頂蓋層 14。基板 12 可包含半導體材料、電絕緣材料、導電材料、由這些材料製成的裝置或結構或其任何組合(如，內連線結構的較低層級)。當基板 12 包含半導體材料時，可使用任何半導體，諸如 Si、SiGe、SiGeC、SiC、Ge 合金、GaAs、InAs、InP 及其他 III/V 或 II/VI 化合物半導體、或有機半導體。基板 12 亦可以是撓性基板，其含有適於高速捲對捲式(roll-to-roll)處理的裝置。除了這些所列類型的半導體材料，基板 12 亦可以是分層半導體，諸如 Si/SiGe、Si/SiC、矽覆絕緣體(SOI)或矽鍺覆絕緣體(SGOI)。這些半導體材料可形成一或多個可為離散或互連的裝置或結構。這些裝置及結構可用於計算、傳輸、儲存或顯示資訊，諸如邏輯裝置、記憶體裝置、開關或顯示裝置。

當基板 12 為電絕緣材料時，此絕緣材料可以是有機絕

緣體、無機絕緣體或其包括多層的組合。基板 12 亦可包括可圖案化低 k 介電材料。這些電絕緣材料可以是一或多個可為離散或互連之裝置或結構的一部分。這些裝置及結構可用於邏輯應用或記憶體應用。

當基板 12 為導電材料時，基板可包括例如：多晶矽 (polySi)、元素金屬、包括至少一個元素金屬的合金、金屬矽化物、金屬氮化物或其包括多層的組合。當基板 12 包含半導體材料時，可在其上製造一或多個半導體裝置，諸如互補金氧半導體 (CMOS) 裝置、應變矽裝置、碳基 (如，碳奈米管及/或石墨烯) 裝置、相變記憶體裝置、磁性記憶體裝置、磁性自旋開關裝置、單一電子電晶體、量子裝置、分子式開關及可以是積體電路一部分的其他開關或記憶體裝置。

直接在基板 12 表面上形成的階梯組成頂蓋層 14 包括下方區域 14A 及上方區域 14B；在上方及下方區域之間，可存在至少一個中間 (即，過渡) 區域 14C。藉由使用與形成下方區域 14A 及上方區域 14B 時所使用的不同比例前驅物，形成此至少一個中間區域 14C。因此，在階梯組成頂蓋層內組成的階梯組成係沿著相對於基板 12 表面的垂直方向。

本發明階梯組成頂蓋層 14 執行及增強整合可圖案化低 k 材料的兩個必要功能：上方區域 14B 的抗反射塗層 (ARC) 功能，及下方區域 14A 的 Cu 障壁 (頂蓋) 層功能。由於將這兩個功能賦予階梯組成頂蓋層 14，階梯組成頂蓋層 14 的厚度可以小於兩個個別 ARC 及頂蓋層的結合厚度。此外，此階梯組成頂蓋層 14 消除兩個層結構之間的界面。因此可避

免兩個層結構中可能出現的附著問題。

階梯組成頂蓋層的上方區域 14B 應具有下列一般的 ARC 特色：(i)在微影圖案化製程期間可用作抗反射塗層 (ARC)；(ii)可禁得起高溫 BEOL 整合處理(高達 500°C)；(iii)可防止抗蝕劑(如，可圖案化低 k 材料)受到基板的污染；(iv)在可圖案化低 k 材料及 ARC 層之間可提供垂直壁輪廓及足夠的蝕刻選擇性；(v)在晶片中可用作永久性介電層(低介電常數，較佳是  $k < 5$ ，更佳是  $k < 3.6$ )；及(vi)可相容於習用的 BEOL 整合並製造可靠的硬體。

階梯組成頂蓋層的下方區域 14A 應具有下列一般的頂蓋特色。也就是說，階梯組成頂蓋層 14 的下方區域 14A 具有介電頂蓋的特性：(1)可用作有效的 Cu 擴散障壁，以防止任何化學製品擴散使導體(諸如 Cu 或 Cu 合金)的導電率及可靠性降級的的任何不利效應；(2)可增強所形成內連線結構或裝置的電遷移可靠性效能；(3)在製程及可靠性測試期間應提供與其鄰近層的至少足夠附著力。階梯組成頂蓋層 14 的下方區域 14A 可包含任何介電頂蓋材料的原子，包括：Si 及 C；Si 及 N；Si 及 O；Si、O 及 N 的原子；Si、C 及 O；Si、C、O 及 H 的原子；及 Si、C、N 及 H 的原子。另外，階梯組成頂蓋 14 的下方區域 14A 可包括 Ru、Co、W 及 P 的原子。

階梯組成頂蓋層 14 係利用習用的氣相沉積製程形成，例如，化學氣相沉積(CVD)、電漿增強化學氣相沉積(PECVD)、及原子層沉積(ALD)。在一些具體實施例中，在

形成階梯組成頂蓋層 14 的部分時，可以使用液相沉積製程。在形成階梯組成頂蓋層 14 時，在階梯組成頂蓋層之下方區域的形成中，使用第一前驅物，即，介電頂蓋前驅物，而在階梯組成頂蓋層之上方區域的形成中，使用第二前驅物即，ARC 前驅物。在一具體實施例中，以至少三個離散層形成階梯組成頂蓋層：使用頂蓋前驅物的底層、使用 ARC 前驅物的頂層、及採用兩個前驅物之混合物的中間層。在另一具體實施例中，階梯組成頂蓋層為沿著垂直方向具有逐漸變化組成的連續層。此類型的階梯組成頂蓋層係藉由同時使用兩個前驅物而形成，及不同區域係藉由逐漸改變兩個前驅物的比例而形成。

階梯組成頂蓋層 14 具有厚度介於 2 nm 至 200 nm，且厚度介於 10 nm 至 100 nm 較為常見。

階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 具有上述的抗反射塗層特性。現針對階梯組成頂蓋 14 之上方區域 14B 的特色 (i)-(v)，提出進一步論述。

特色(i)，即，階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 在微影圖案化製程期間，用作抗反射塗層(ARC)：可設計階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 可控制傳輸通過可圖案化低 k 材料(將於其後形成)、從基板反射、及回到可圖案化低 k 材料之光的反射，其中上方區域 14B 可干涉入射光及導致可圖案化低 k 材料受到不平均的曝光(沿著垂直方向)。階梯組成頂蓋層 14 之上方區域 14B 的光學常數在此界定為折射率  $n$  及消光係數  $k$ 。一般而言，可將階梯組成頂蓋層 14 的上方



區域 14B 模型化，以找出 ARC 的最佳光學參數( $n$  及  $k$  值) 以及最佳厚度。在 365、248、193 及 157、126 nm 及極紫外光(13.4 nm)輻射的波長下，階梯組成頂蓋層 14 之上方區域 14B 的較佳光學常數係在  $n=1.2$  至  $n=3.0$  及  $k=0.01$  至  $k=0.9$  的範圍中，較佳是在  $n=1.4$  至  $n=2.6$  及  $k=0.02$  至  $k=0.78$  的範圍中。階梯組成頂蓋層 14 之上方區域 14B 的光學特性及厚度係最佳化，以在後續圖案化步驟(為熟悉本技術者所熟知)期間，獲得可圖案化低  $k$  材料的最佳解析度及輪廓控制。

特色(ii)，即，階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 可禁得起高溫 BEOL 整合處理(高達  $500^{\circ}\text{C}$ )：階梯組成頂蓋層 14，尤其是上方區域 14B，必須禁得起在 BEOL 整合期間的嚴酷處理條件。這些條件包括高溫及強烈的 UV 固化。製程溫度可高達  $450^{\circ}\text{C}$ 。UV 固化製程中使用的光強度可高達數十  $\text{J}/\text{cm}^2$ 。

特色(iii)，即，階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 防止抗蝕劑(如，可圖案化低  $k$  材料)受到基板的污染：採用的可圖案化低  $k$  材料較佳是化學放大抗蝕劑。可圖案化低  $k$  材料可被來自下伏基板 12 或階梯組成頂蓋層的下方區域 14A 的任何基本污染物所污染。因此，階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 必須用作額外的障壁層，以防止來自下伏基板的基本污染物擴散至可圖案化低  $k$  材料中，而污染化學放大可圖案化低  $k$  材料。

特色(iv)，即，階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 在可圖案化低  $k$  材料及階梯組成頂蓋層 14 之間提供垂直壁輪廓

及足夠的蝕刻選擇性：階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 應提供充分的反射比控制(其中下伏基板在特定微影波長下的反射比小於 8%，較佳是小於 5%，更佳是小於 2%)且應產生垂直側壁輪廓。階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 亦應產生沒有殘餘物且沒有底腳的圖案。此外，可圖案化低 k 材料的附著力應足以防止圖案在圖案化及後續 UV 固化期間塌陷。階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 亦應設計致使在階梯組成頂蓋開啟製程期間，蝕刻選擇性夠高，使得開啟階梯組成頂蓋堆疊不會侵蝕可圖案化低 k 材料的顯著部分，因而使其圖案輪廓明顯降解。蝕刻選擇性(階梯組成頂蓋與可圖案化低 k 材料的蝕刻率比例)係大於 1，較佳是大於 3，更佳是大於 5。

特色(v)，即，階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 用作晶片中的永久性介電層：包括上方區域 14B 及下方區域 14A 的階梯組成頂蓋層 14 在圖案化及固化可圖案化低 k 材料後仍然留下。階梯組成頂蓋層 14 用作晶片中的永久性介電層。因此，包括上方區域 14B 的階梯組成頂蓋層 14 (在固化後)必須符合晶片上介電絕緣體的要求，包括電特性(低介電常數：較佳是 k 小於 5，及更佳是 k 小於 3.6；介電質崩潰電場：大於 2MV/cm，較佳是大於 4MV/cm，及更佳是大於 6MV/cm；漏電：小於  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>，較佳是小於  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>，及更佳是小於  $10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>)；機械特性(附著能等於或大於積體薄膜堆疊最弱層的凝聚能)；必須通過電及機械可靠性測試。

階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 可包括與無機抗反射塗層相關聯的原子，例如：Si、C、O、N 及 H 的原子；

Si 及 C 的原子；Si、O 及 C 的原子；Si、C、O 及 H 的原子；W、Co、Ru、Ta、Ti、及 Ru 的原子及其類似物。

在一具體實施例中，階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 為包括 M、C (碳) 及 H (氫) 之原子的無機組成，其中 M 選自以下至少一個原子：Si、Ge、B、Sn、Fe、Ta、Ti、Ni、Hf 及 La。此無機組成視情況可包括 O、N、S、F 的原子或其混合物。在一些具體實施例中，M 較佳是 Si。在一些具體實施例中，此無機組成亦可稱為氣相沉積的 M:C:H:視情況 X 材料，其中 M 如上文界定，及 X 係 O、N、S 及 F 的至少一個元素。

在另一具體實施例中，階梯組成頂蓋層係為以 PECVD 方法沉積的階梯組成氮碳化矽薄膜。為了合成階梯組成氮碳化矽薄膜，需要使用以下反應氣體的組合：矽源、碳源、及氮源。另外，反應氣體必須以變化的化學計量引入，以獲得需要的特性。氣體混合物亦可包含惰性載體氣體，諸如氬或氫。

在本發明內，無機組成的含矽前驅物包含任何含 Si 化合物，其包括選自以下的分子：具有分子式  $\text{SiR}_4$  的矽烷 ( $\text{SiH}_4$ ) 衍生物、包括環碳矽烷之含環狀 Si 的化合物，其中 R 取代基可以相同或不同，且選自可為直鏈、支鏈、環狀、聚環狀的 H 基、烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、烯基或炔基，及可以含氮取代基、任何包括環矽烷、環碳矽烷之含環狀 Si 的化合物官能基化。

較佳的矽前驅物包括但不限於：矽烷、甲矽烷、二甲矽烷、三甲矽烷、四甲矽烷、乙矽烷、二乙矽烷、三乙矽烷、四乙矽烷、乙基甲矽烷、三乙基甲矽烷、乙基二甲矽烷、乙基三甲矽烷、二乙基二甲矽烷、1,1,3,3,-四氫化-1,3-二矽環丁烷、1,3-二矽環丁烷、1,3-二甲基-1,3-二氫化-1,3-二矽基環丁烷、1,1,3,3,-四甲基-1,3-二矽環丁烷、1,1,3,3,5,5-六氫化-1,3,5-三矽烷、1,1,3,3,5,5-六甲基-1,3,5-三矽烷、1,1,1,4,4,4,-六氫化-1,4-二矽丁烷、及 1,4-雙-三氫矽苯。也可以採用對應之間位取代的異構物，諸如：二甲基-1-丙基-3-矽丁烷、2-矽丙烷、1,3-二矽環丁烷、1,3-二矽丙烷、1,5-二矽戊烷、或 1,4-雙-三氫矽苯。

單一前驅物，諸如矽烷胺，即  $\text{Si}(\text{Net})_4$ ，可用作矽、碳及氮源。另一較佳方法係以下的混合物：前驅物；含矽源，諸如矽烷、二矽烷、或烷基矽烷(諸如四甲矽烷、或三甲矽烷)；及含氮源，諸如氮、胺、腈、胺基、疊氮基、偶氮、氮偶氮基。亦可需要額外碳源及/或包含直鏈、支鏈、環狀或聚環狀烴主鏈為  $-\text{[CH}_2\text{]}_n-$  (其中  $n$  大於或等於 1，及可由選自烯( $-\text{C}=\text{C}-$ )、炔( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ )、胺( $-\text{C}-\text{N}-$ )、腈( $-\text{C}\equiv\text{N}$ )、胺基( $-\text{NH}_2$ )、疊氮基( $-\text{N}=\text{N}=\text{N}-$ )及偶氮( $-\text{N}=\text{N}-$ )的官能基取代)的含碳及氮源。在本發明內，烴主鏈可為直鏈、支鏈、或環狀，且可包括直鏈、支鏈及環狀烴部分的混合物。這些有機基團為大家所熟知，且具有亦為本技術所熟知的標準定義。這些有機基團可出現在任何有機化合物中。

本發明方法進一步包含提供平行板反應器的步驟，該平行板反應器具有：介於約  $85\text{ cm}^2$  至約  $750\text{ cm}^2$  之基板夾頭的

面積；及在基板和頂部電極之間介於約 1 cm 至約 12 cm 的間隙。於電極之一施加介於約 0.45 MHz 至約 200 MHz 之頻率的高頻 RF 功率。視情況，可對電極之一施加低於第一 RF 功率之頻率的額外 RF 功率。將提供矽、碳及氮源的單一來源前驅物或前驅物混合物引入反應器中。

沉積步驟使用的條件可根據階梯組成 SiCN(H) 薄膜的所要最終特性而變化。大體上，用於提供包含 Si、C、N、H 等元素的 SiCN(H) 的條件包括：設定基板溫度在從約 100°C 至約 700°C 的範圍內；設定高頻 RF 功率密度在從約 0.1 W/cm<sup>2</sup> 至約 2.0 W/cm<sup>2</sup> 的範圍內；設定氣體流量在從約 5 sccm 至約 10,000 sccm 的範圍內，設定惰性載體氣體，諸如氮(或/及氫)流量在從約 10 sccm 至約 10,000 sccm 的範圍內；設定反應器壓力在從約 1 托至約 10 托的範圍內；及設定高頻 RF 功率在從約 10 W 至約 1,000 W 的範圍內。視情況，可將在從約 10 W 至約 600 W 之範圍內的較低頻率功率加入電漿。當基板夾頭的傳導面積改變 X 倍時，施加於基板夾頭的 RF 功率也改變 X 倍。矽烷、碳及/或氮氣體前驅物的氣流以在從約 10 sccm 至約 1,000 sccm 之範圍內的流量流至反應器中。

在上述範例中使用氣體前驅物時，亦可使用液體前驅物進行沉積。

現將說明本發明第一方法的範例以製作 SiCNH 材料：將 200 mm 基板放入 PECVD 反應器中 200°-600°C 的加熱晶圓夾頭上。在本發明內可使用任何 PECVD 沉積反應器。然

後，穩定氣體及液體前驅物流量，達到在 1-10 托範圍中的壓力，及對反應器蓮蓬頭施加 RF 輻射約 5 至約 500 秒的時間。

在一較佳具體實施例中，階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 包括 Si:C:H:X 的原子。這些含 Si 材料係從至少一個含 Si 前驅物沉積。尤其是，Si:C:H:X 材料係在添加或未添加含氮及/或氧及/或氟及/或硫前驅物的情況下，從至少一個含 Si 前驅物沉積。所採用的含矽前驅物可包含任何含 Si 化合物，其包括選自以下的分子：具有分子式  $\text{SiR}_4$  的矽烷( $\text{SiH}_4$ )衍生物、包括環碳矽烷之含環狀 Si 的化合物，其中 R 取代基可以相同或不同，且選自可為直鏈、支鏈、環狀、聚環狀的 H 基、烷基、苯基、乙烯基、烯丙基、烯基或炔基，及可以含氮取代基、任何包括環矽烷、及環碳矽烷之含環狀 Si 的化合物官能基化。較佳的矽前驅物包括但不限於：矽烷、甲矽烷、二甲矽烷、三甲矽烷、四甲矽烷、乙矽烷、二乙矽烷、三乙矽烷、四乙矽烷、乙基甲矽烷、三乙基甲矽烷、乙基二甲矽烷、乙基三甲矽烷、二乙基二甲矽烷、1,1,3,3,-四氫化-1,3-二矽環丁烷、1,3-二矽環丁烷、1,3-二甲基-1,3-二氫化-1,3-二矽基環丁烷、1,1,3,3,-四甲基-1,3-二矽環丁烷、1,1,3,3,5,5-六氫化-1,3,5-三矽烷、1,1,3,3,5,5-六甲基-1,3,5-三矽烷、1,1,1,4,4,4,-六氫化-1,4-二矽丁烷、及 1,4-雙-三氫矽苯。也可以採用對應之間位取代的異構物，諸如：二甲基-1-丙基-3-矽丁烷、2-矽丙烷、1,3-二矽環丁烷、1,3-二矽丙烷、1,5-二矽戊烷、或 1,4-雙-三氫矽基苯。

單一前驅物，諸如矽烷胺，即  $\text{Si}(\text{Net})_4$ ，可用作矽、碳

及氮源。另一較佳方法係以下的混合物：前驅物；含矽源，諸如矽烷、二矽烷、或烷基矽烷(諸如四甲矽烷、或三甲矽烷)；及含氮源，諸如氮、胺、腈、胺基、疊氮基、偶氮、氮偶氮基。亦可需要額外碳源及/或包含直鏈、支鏈、環狀或聚環狀烴主鏈為 $-\text{[CH}_2\text{]}_n-$  (其中  $n$  大於或等於 1，及可由選自烯 $(-\text{C}=\text{C}-)$ 、炔 $(-\text{C}\equiv\text{C}-)$ 、胺 $(-\text{C}-\text{N}-)$ 、腈 $(-\text{C}\equiv\text{N})$ 、胺基 $(-\text{NH}_2)$ 、疊氮基 $(-\text{N}=\text{N}=\text{N}-)$ 及偶氮 $(-\text{N}=\text{N}-)$ 的官能基取代)的含碳及氮源。烴主鏈可為直鏈、支鏈、或環狀，且可包括直鏈、支鏈及環狀烴部分的混合物。這些有機基團為大家所熟知，且具有亦為本技術所熟知的標準定義。這些有機基團可出現在任何有機化合物中。

此類材料中，M 的原子百分比範圍如下：較佳是 0.1 原子百分比至 95 原子百分比，更佳是 0.5 原子百分比至 95 原子百分比，最佳是 1 原子百分比至 60 原子百分比，及尤佳是 5 原子百分比至 50 原子百分比。在上方區域 14B 中，C 的原子百分比範圍如下：較佳是 0.1 原子百分比至 95 原子百分比，更佳是 0.5 原子百分比至 95 原子百分比，最佳是 1 原子百分比至 60 原子百分比，及尤佳是 5 原子百分比至 50 原子百分比。在上方區域 14B 中，H 的原子百分比範圍如下：較佳是 0.1 原子百分比至 50 原子百分比，更佳是 0.5 原子百分比至 50 原子百分比，最佳是 1 原子百分比至 40 原子百分比，及尤佳是 5 原子百分比至 30 原子百分比。在上方區域 14B 中，X 的原子百分比範圍如下：較佳是 0 原子百分比至 70 原子百分比，更佳是 0.5 原子百分比至 70 原子百分比，最佳是 1 原子百分比至 40 原子百分比，及尤佳是 5 原子百分比至 30 原子百分比。

階梯組成頂蓋層 14 包括 M、C 及 H 的原子的上方區域 14B 具有可調諧折射率及消光係數，其可視情況沿著薄膜厚度漸變，以符合基板及可圖案化低 k 材料的光學特性。階梯組成頂蓋層 14 之上方區域 14B 的光學特性及微影特徵大幅優於利用先前技術所獲得的光學特性及微影特徵。

注意，藉由改變製程參數，諸如偏壓、氣體混合物、氣流、壓力及沉積溫度，即可改變階梯組成頂蓋層 14 之上方區域 14B 的光學常數。另外，起始前驅物的組成以及含氧、氮、氟、及硫前驅物的引入亦允許對這些薄膜進行調整。階梯組成頂蓋層 14 之上方區域 14B 的光學常數在此界定為折射率  $n$  及消光係數  $k$ 。

在另一具體實施例中，階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 利用液體沉積製程而形成，液體沉積製程包括例如，旋塗、噴塗、浸塗、刷塗、蒸發或化學溶液沉積。此液體沉積的上方區域 14B 藉由以下方式形成：在階梯組成層的下方區域 14A 上，沉積具有 ARC 特性的薄膜；或透過相位分離，以包含 ARC 類似成分的混合物形成階梯組成頂蓋層。階梯組成頂蓋層 14 以液體沉積形成之此上方區域 14B 包含具有至少一個包含化學式  $M-R^A$  之單體單位的聚合物，其中 M 為以下至少一個元素：Si、Ge、B、Sn、Fe、Ta、Ti、Ni、Hf 及 La，及  $R^A$  為發色團。此種 ARC 說明於美國專利公開案第 2009/0081418 號，其整體內容在此以引用的方式併入本文中。在一些具體實施例中，在單體單位內的 M 亦可鍵結至包括 C 及 H 之元素的有機配位基 (ligands)、交聯 (cross-linking) 成分、另一發色團 (chromophore) 或其混



合物。有機配位基可另外包括以下一個元素：O、N、S 及 F。當有機配位基鍵結至 M 時，其透過 C、O、N、S、或 F 鍵結至 M。

在其他具體實施例中，階梯組成頂蓋層 14 以液體沉積形成的上方區域 14B 除了以化學式  $M-R^A$  表示的至少一個單體單位，亦可包括至少一個第二單體單位。當至少一個第二單體單位存在時，其具有化學式  $M'-R^B$ ，其中 M' 為以下至少一個元素：Si、Ge、B、Sn、Fe、Ta、Ti、Ni、Hf 及 La，及  $R^B$  為交聯劑。M 及 M' 可以是相同或不同的元素。在這兩個化學式中，在單體單位內的 M 及 M' 亦可鍵結至包括 C 及 H 之原子的有機配位基、交聯成分、發色團或其混合物。有機配位基可另外包括以下一個元素：O、N、S 及 F。當有機配位基鍵結至 M 及 M' 時，其透過 C、O、N、S、或 F 鍵結至 M 或 M'。

包含  $M-R^A$  或  $M-R^A$  與  $M'-R^B$  的液體組成亦可包含至少一個額外成分，包括個別交聯劑、酸產生劑或溶劑。

當採用液體沉積時，利用包括無機前驅物之液體組成的液相沉積，形成階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B，無機前驅物包括 M、C 及 H 等元素，其中 M 為以下至少一個元素：Si、Ge、B、Sn、Fe、Ta、Ti、Ni、Hf 及 La。形成上方區域 14B 所使用的無機前驅物可視情況包括 O、N、S、F 等元素或其混合物。在一些具體實施例中，M 較佳是 Si。液體組成除了無機前驅物之外，還包括發色團、交聯成分、酸產生劑及溶劑。

在液體沉積具體實施例中使用之無機組成的一個具體實施例包含  $M-R^A$  及  $M'-R^B$  單位，其中  $M$  及  $M'$  係以下至少一個元素：Si、Ge、B、Sn、Fe、Ta、Ti、Ni、Hf 及 La，或係選自第 IIIB 族至第 VIB 族、第 IIIA 族、及第 IVA 族。形成上方區域 14B 所使用的無機前驅物可視情況包括 O、N、S、F 等元素或其混合物。上方區域 14B 組成之一具體實施例包含  $MO_y$  單位，其可以是許多不同金屬氧化物形式的任何一個。特定金屬之此類金屬氧化物形式的示範性列表如下： $MO_3$ ，其中  $M$  為 Sc、Y、鑰族元素、及第 IIIA 族(B、Al、Ga 或 In)； $MO_4$ ，其中  $M$  為第 IVB 族(Ti、Zr 或 Hf)、及第 IVA 族(Sn 或 Ge)； $MO_5$ ，其中  $M$  為第 VB 族(V、Nb 或 Ta)、或 P。已知第 VB 族金屬亦可形成穩定金屬側氧基形式： $LMO_3$ ，其中 L 為側氧基； $LMO$ ；許多所列金屬形成穩定的乙醯乙酸金屬錯合物； $LMO$ ；許多所列金屬形成穩定的環戊二烯基金屬錯合物； $LMO$ ；其中 L 為烷氧基配位基； $M$  為 Sc、Y、或鑰族元素、第 IVB 族、及第 VB 族；或  $LMO$ ；其中 L 為烷基或苯基配位基； $M$  為第 IIIA 族或第 IVA 族。

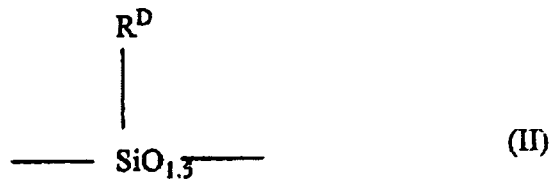
在本發明以下較佳具體實施例中，詳細定義液體沉積上方區域 14B 時可以使用的發色團、交聯成分及酸產生劑。在較佳具體實施例中，階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 利用液體沉積形成，其特徵為存在具有選自以下之單位的含矽聚合物：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、倍半矽氧烷、烷基三烷氧矽烷、四烷氧矽烷、或含矽及懸掛發色團部分。含有這些單位的聚合物可以是在聚合物主鏈及/或懸掛基團中含有這些單位的聚合物。較佳是，聚合物在其主鏈中含有

較佳單位。聚合物較佳是聚合物、共聚物、包括聚合物及/或共聚物之任何組合至少兩個的摻合物，其中聚合物包括一個單體，及共聚物包括至少兩個單體，及其中聚合物的單體及共聚物的單體係選自：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、倍半矽氧烷、烷基三烷氧矽烷、四烷氧矽烷、不飽和烷基取代的倍半矽氧烷、不飽和烷基取代的矽氧烷、不飽和烷基取代的矽烷、不飽和烷基取代的碳矽烷、不飽和烷基取代的氧碳矽烷、碳矽烷取代的倍半矽氧烷、碳矽烷取代的矽氧烷、碳矽烷取代的矽烷、碳矽烷取代的碳矽烷、碳矽烷取代的氧碳矽烷、氧碳矽烷取代的倍半矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽烷、氧碳矽烷取代的碳矽烷、及氧碳矽烷取代的氧碳矽烷。

聚合物應具有有益於以習用旋塗形成 ARC 型層的溶液及薄膜形成特性。除了以下論述的發色團部分，含矽聚合物亦較佳是含有沿著聚合物分布之複數個與交聯成分起反應的反應位置。

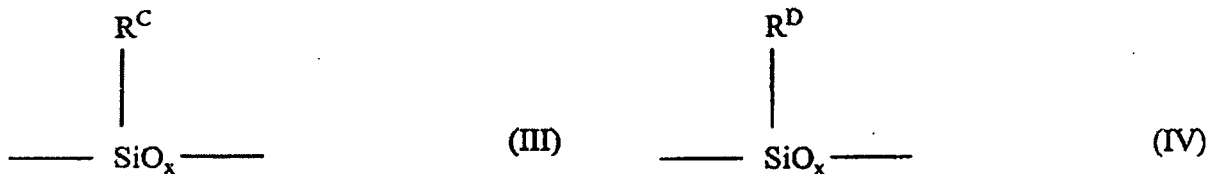
合適的聚合物範例包括具有倍半矽氧烷(梯形、籠式、或網狀)結構的聚合物。此類聚合物較佳是含有具有以下結構(I)及(II)的單體：





其中  $\text{R}^{\text{C}}$  包含發色團及  $\text{R}^{\text{D}}$  包含與交聯成分起反應的反應位置。

或者，亦可使用含有單體(I)及(II)的一般直鏈有機矽氧烷聚合物。在某些例子中，聚合物含有包括直鏈結構之單體(I)及(II)的不同組合，致使含有  $\text{R}^{\text{C}}$  之單體的平均結構可表示為以下結構(III)，及含有  $\text{R}^{\text{D}}$  之單體的平均結構可表示為以下結構(IV)：



其中  $x$  為從 1 至 1.5。理論上， $x$  可大於 1.5，但此類組成一般不具有適於旋塗製程的特性(如，這些組成將形成不需要的凝膠或沈澱物相位)。

一般而言，倍半矽氧烷聚合物較佳。如果使用一般的有機矽氧烷聚合物(如，直鏈結構(I)及(III)的單體)，則與基於倍半矽氧烷的配方相比，較佳是增加交聯度。

含有發色團的基團  $\text{R}^{\text{C}}$  (或上述一般說明中的  $\text{R}^{\text{A}}$ ) 可含有以下任何合適的發色團：(i) 其可接枝於含矽聚合物上(或以

上界定之一般單體的 M 部分)；(ii)在成像波長下，具有合適的輻射吸收特性；及(iii)對於層或任何上覆層的效能不會造成不利的影響。

較佳發色團部分包括：苯及其衍生物、稠二萜、萘、螢蔥、蔥酮、二苯甲酮、塞噸酮、及蔥。亦可使用諸如美國專利第 4,371,605 號所述的蔥衍生物；此專利揭露內容在此以引用的方式併入本文中。在一具體實施例中，酚、羥基苯乙烯、及 9-蔥甲醇為較佳的發色團。發色團部分較佳是沒有氮，除了諸如在酚噻嗪中的可能去活化胺基氮。

發色團部分在化學上可藉由酸催化的 O 烷化或 C 烷化(諸如 Friedel-Crafts 烷化)而附接。發色團部分在化學上亦可藉由母聚合物上 SiH 鍵結的氫化矽烷化而附接。或者，發色團部分可藉由酯化機制而附接。進行 Friedel-Crafts 催化作用的較佳酸為 HCl。

較佳是，官能基的 15 至 40%含有發色團部分。在一些例子中，可在形成含矽聚合物前，將發色團鍵結至單體。附接發色團的位置較佳是芳族基，諸如羥苄基或羥甲苄基。或者，發色團可藉由與其他部分(諸如環己醇或其他醇)起反應而附接。附接發色團的反應較佳是醇 OH 基的酯化。

$R^D$  (或在以上一般說明中的  $R^B$ )包含與交聯成分起反應的反應位置。在  $R^D$  中含有的較佳活性部分為醇，更佳是芳族醇(如，羥苄基、酚、羥甲苄基等)或環脂族醇(如，環己醯基)。或者，可使用非環狀醇，諸如氟碳醇、脂族醇、胺基、

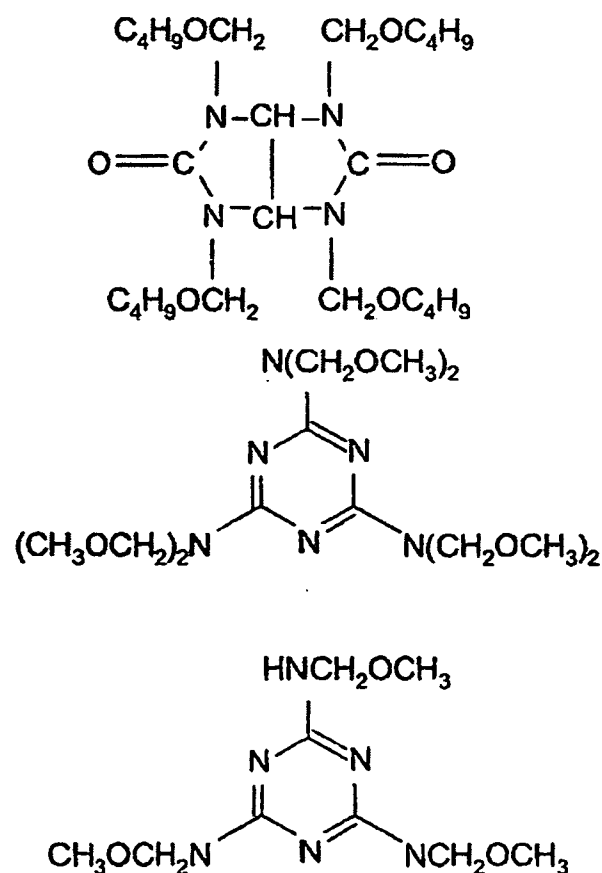
乙烯醚、及環氧。

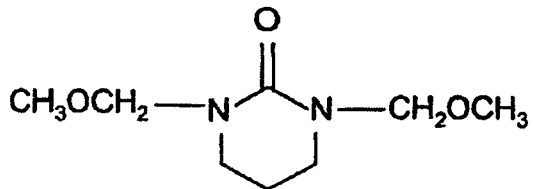
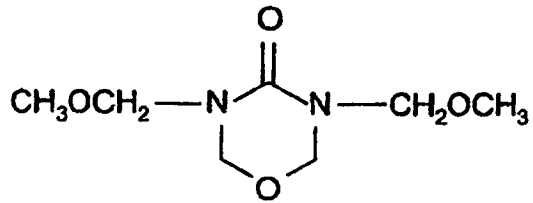
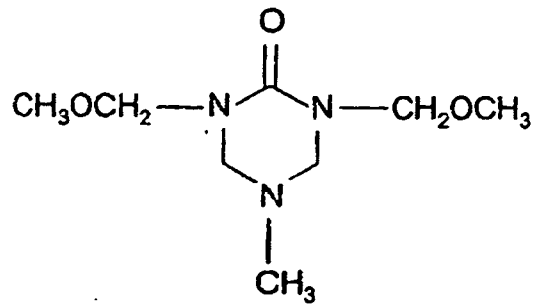
較佳是，液體沉積之上方區域 14B 的含矽聚合物(在附接發色團前)為聚(4-羥苄基倍半矽氧烷)。其他倍半矽氧烷聚合物的範例包括：聚對羥苯基乙基倍半矽氧烷、聚(對羥苯基乙基倍半矽氧烷-共-對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷)、聚(對羥苯基乙基倍半矽氧烷-共-甲氧苄基倍半矽氧烷)、聚(對羥苯基乙基倍半矽氧烷-共-第三丁基倍半矽氧烷)、聚(對羥苯基乙基倍半矽氧烷-共-環己基倍半矽氧烷)、聚(對羥苯基乙基倍半矽氧烷-共-苯基倍半矽氧烷)、聚(對羥苯基乙基倍半矽氧烷-共-雙環庚基倍半矽氧烷)、聚(對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷)、聚(對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷-共-對羥苄基倍半矽氧烷)、聚(對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷-共-甲氧苄基倍半矽氧烷)、聚(對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷-共-第三丁基倍半矽氧烷)、聚(對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷-共-環己基倍半矽氧烷)、聚(對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷-共-苯基倍半矽氧烷)、聚(對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷-共-雙環庚基倍半矽氧烷)、聚(對羥苄基倍半矽氧烷-共-對羥苯基乙基倍半矽氧烷)、及聚(對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷-共- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷)。

可在形成階梯組成頂蓋層 14 之液體沉積的上方區域 14B 時使用的含 Si 聚合物在與交聯成分起反應前，較佳是具有重量平均分子量為至少 1,000，更佳是重量平均分子量為 1,000-10,000。

階梯組成頂蓋層 14 之液體沉積上方區域 14B 的交聯成

分較佳是交聯劑如下：可以藉由產生的酸及/或藉由加熱而催化的方式，與含有 SiO 的聚合物反應。此交聯成分的性質可為無機或有機。此交聯成分可為較小的化合物(與聚合物或共聚物相比)或聚合物、共聚物、或包括聚合物及/或共聚物之任何組合至少兩個的摻合物，其中聚合物包括一個單體，及共聚物包括至少兩個單體。一般而言，液體沉積抗反射組成中使用的交聯成分可以是負光阻技術中已知的任何合適交聯劑，其另外相容於組成的其他選定成分。交聯劑較佳是在已產生酸的情況下，發揮交聯聚合物成分的作用。較佳的交聯劑為乙炔脲化合物，諸如四甲氧甲基乙炔脲、甲基丙基四甲氧甲基乙炔脲、及甲基苯基四甲氧甲基乙炔脲，可從美國氰氨公司(American Cyanamid Company)購得，其商標為 POWDERLINK。其他可能的交聯劑包括：2,6-雙(羥甲基)-對甲酚，具有以下結構的化合物：





包括其類似物及衍生物，諸如在日本特許公開專利申請(案)第 1-293339 號中所見的，以及醚化胺基樹脂，例如甲基化或丁基化三聚氰胺樹脂(分別為 N-甲氧甲基-三聚氰胺或 N-丁氧甲基-三聚氰胺)或甲基化/丁基化乙炔脲，例如在加拿大專利第 1 204 547 號中所見的。亦可使用其他交聯劑，諸如雙環氧或雙酚(如，雙酚-A)。可使用交聯劑的組合。交聯成分可在化學上鍵結至含 Si 聚合物主鏈。

在另一具體實施例中，交聯成分是含矽聚合物，具有至少一個單位選自：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、倍半矽氧烷、烷基三烷氧矽烷、及四烷氧矽烷。聚合物較佳是聚合物、共聚物、包括聚合物及/或共聚物之任何組合至少兩個的摻合物，其中聚合物包括一個單體，及共聚物包括至少



兩個單體，及其中聚合物的單體及共聚物的單體係選自：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、倍半矽氧烷、烷基三烷氧矽烷、四烷氧矽烷、不飽和烷基取代的倍半矽氧烷、不飽和烷基取代的矽氧烷、不飽和烷基取代的矽烷、不飽和烷基取代的碳矽烷、不飽和烷基取代的氧碳矽烷、碳矽烷取代的倍半矽氧烷、碳矽烷取代的矽氧烷、碳矽烷取代的矽烷、碳矽烷取代的碳矽烷、碳矽烷取代的氧碳矽烷、氧碳矽烷取代的倍半矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽烷、氧碳矽烷取代的碳矽烷、及氧碳矽烷取代的氧碳矽烷。

液體沉積組成中使用的酸產生劑較佳是在熱處理下釋放酸的酸產生劑化合物。各種已知的熱酸產生劑均適合採用，諸如：2,4,4,6-四溴環六二烯酮、甲苯磺酸安息香、甲苯磺酸 2-硝苄基及有機磺酸的其他烷基酯、嵌段烷基磷酸、嵌段全氟烷基磺酸、烷基磷酸/胺錯合物、全氟烷基酸四級物，其中嵌段可利用共價鍵結、胺及四級銨。在活化時產生磺酸的化合物一般均合適。其他合適的熱活化酸產生劑說明於美國專利第 5,886,102 號及第 5,939,236 號；這兩份專利的揭示內容在此以引用的方式併入本文中。視需要，可使用輻射敏感酸產生劑，作為熱活化酸產生劑的替代選項，或與熱活化酸產生劑結合。合適輻射敏感酸產生劑的範例說明於美國專利第 5,886,102 號及第 5,939,236 號。亦可使用在抗蝕劑技術中已知的其他輻射敏感酸產生劑，只要這些輻射敏感酸產生劑與抗反射組成的其他成分相容即可。在使用輻射敏感酸產生劑時，可藉由施加適當輻射以誘發產生酸，進而催化交聯反應，降低組成的固化(交聯)溫度。即使使用輻射敏感酸產生劑，較佳是熱處理此組成，以加速交聯程序(如，對於生

產線中的晶圓而言)。

液體沉積製程中使用的組成較佳是含有(基於固體)：  
(i)10 wt %至 98 wt. %之包括 M 的聚合物，更佳是 70 wt. %至 80 wt. %；(ii)1 wt %至 80 wt. %的交聯成分，更佳是 3 wt. %至 25%，最佳是 5 wt. %至 25 wt. %；及(iii)1 wt. %至 20 wt. %的酸產生劑，更佳是 1 wt. %至 15 wt. %。

當階梯組成頂蓋層 14 的上方區域 14B 利用液體沉積製程形成時，可使用任何液體沉積製程，包括例如：旋塗、噴塗、浸塗、刷塗、蒸發或化學溶液沉積。在液體沉積上方區域 14B 後，通常(但未必總是)使用沉積後烘烤步驟，移除不想要的成分(諸如溶劑)，及實現交聯。在執行時，以 60°C 至 400°C 的溫度進行烘烤步驟，以 80°C 至 300°C 的烘烤溫度尤佳。烘烤步驟的持續時間有所不同，且對於本發明的實施並非關鍵。烘烤過且先前液體沉積的 ARC 16 可另外接受固化製程。在本發明中，利用熱固化、電子束固化、紫外光(UV)固化、離子束固化、電漿固化、微波固化或其任何組合執行固化。

階梯組成頂蓋層 14 的下方區域 14A 可包含任何介電頂蓋材料的原子，包括以下原子：Si 及 C；Si 及 N；Si 及 O；Si、O 及 N；Si、C、O 及 H；及 Si、C、N 及 H。另外，階梯組成頂蓋層 14 的下方區域 14A 可包括 Ru、Co、W 及 P 的原子。

階梯組成頂蓋層 14 的下方區域 14A(在上方區域 14B 之

前形成)可利用習用的沉積製程形成，諸如化學氣相沉積(CVD)、電漿增強化學氣相沉積(PECVD)、原子層沉積(ALD)、化學溶液沉積、或蒸發。形成階梯組成頂蓋層 14 的下方區域 14A 時使用的前驅物包括可在形成離散介電質頂蓋層時使用的任何習用前驅物。

如上述，階梯組成頂蓋層 14 可由兩個一般方法形成：  
(1)形成至少三個離散層，其中頂層為以 ARC 前驅物或 ARC 前驅物之組合沉積的類 ARC 層，底層為以頂蓋前驅物或頂蓋前驅物的組合沉積的頂蓋層，及至少一個中間層以 ARC 前驅物及頂蓋前驅物的組合沉積；(2)形成沿著垂直方向具有逐漸變化之組成的連續層。形成至少三個離散層可按以下方式達成：以一個單一沉積或每個層一個個別工具來沉積這些層。形成連續階梯組成頂蓋層可按以下方式達成：在單一工具中逐漸改變頂蓋前驅物及 ARC 前驅物的比例，其中下方區域 14A 大部分包含頂蓋前驅物，及上方區域 14B 大部分包含 ARC 前驅物。

在一些具體實施例中，可對已沉積的階梯組成頂蓋層 14 進行沉積後處理，以改良階梯組成頂蓋層 14 之整個層或表面的特性。此沉積後處理可選自熱處理、電磁波的輻照(諸如紫外線)、粒子束(諸如電子束、或離子束)、電漿處理、透過氣相或液相的化學處理(諸如塗覆單層的表面改質劑)或其任何組合。此沉積後處理可為毯覆式或圖案式。沉積後處理增強階梯組成頂蓋層 14 及/或含有階梯組成頂蓋層 14 之薄膜堆疊的化學、物理、電、及/或機械特性，諸如附著強度。化學特性包括表面官能基的性質及/或位置、及親水性。物

理特性包括密度、吸水性、及熱傳導性。機械特性包括模量、硬度、凝聚強度、韌性、對破裂的抗性及其相鄰層的附著強度。電特性包括介電常數、崩潰電場、及漏電流。

熱處理不應超過下伏基板可禁得起的溫度，通常為 500°C。此熱處理可在惰性環境中或在氣相或液相的化學環境內執行。此處理步驟可以在形成階梯組成頂蓋層 14 時使用的相同工具中執行，也可以不在其中執行。

藉由電磁波輻照的沉積後處理可以利用紫外線(UV)光、微波及其類似物。UV 光可以是波長範圍從 100 nm 至 1,000 nm 的寬頻。其亦可是準分子雷射或其他 UV 光源產生的 UV 光。UV 處理劑量可以是若干  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  至數千  $\text{J}/\text{cm}^2$ 。此輻照處理可在不超過 500°C 的周圍溫度或高溫下執行。此輻照處理可在惰性環境中或在氣相或液相的化學環境內執行。在一具體實施例中，可採用以下條件：輻射時間從 10 秒至 30 分鐘，溫度從室溫至 500°C，及環境包括真空、或氣體，諸如惰性氣體、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、煙、及  $\text{SiH}_4$ 。此處理步驟可以在形成階梯組成頂蓋層 14 時使用的相同工具中執行，也可以不在其中執行。

藉由電漿處理的沉積後處理可選自氧化電漿、還原電漿或中性電漿。氧化電漿包括例如  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、及  $\text{CO}_2$ 。還原電漿包括例如  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、及  $\text{SiH}_4$ 。中性電漿包括例如 Ar 及 He。可採用從 1 秒至 10 分鐘的電漿處理時間及從室溫至 400°C 的電漿處理溫度。此處理步驟可以在形成階梯組成頂蓋層 14 時使用的相同工具中執行，也可以不在其中執行。

沉積後化學處理可在氣相或液相中執行。在一具體實施例中，可採用以下條件：處理時間從 1 秒至 30 分鐘，溫度從室溫至 500°C。適於此化學處理的化學製品可選自改良階梯組成頂蓋層 14 之化學、物理、電、及/或機械特性(諸如附著強度)的任何化學製品。此化學處理穿透整個階梯組成頂蓋層 14，或僅限於階梯組成頂蓋層 14 的表面。範例化學製品包括附著促進劑，諸如矽烷、矽氧烷、及矽烷化劑。此處理步驟可以在形成階梯組成頂蓋層 14 時使用的相同工具中執行，也可以不在其中執行。

此類沉積後處理的範例揭示於例如美國專利申請公開案第 2008/0173984 號，其全文在此以引用的方式併入本文中。

參考圖 2，第一可圖案化低 k 材料 18 將光阻及低 k 介電質的功能結合在單一材料中，係直接提供在階梯組成頂蓋層 14 的表面上。利用包括例如旋塗、浸塗、刷塗、刀塗布、及噴墨散布的沉積製程，提供(即，形成)第一可圖案化低 k 材料 18。在施加第一可圖案化低 k 材料 18 後，通常(但未必總是)需要沉積後烘烤步驟，以移除不想要的成分，諸如溶劑。在執行時，可以 40°C 至 200°C 的溫度進行烘烤步驟，以 60°C 至 140°C 的烘烤溫度尤佳。烘烤步驟的持續時間在 10 秒至 600 秒之間變化，在此並非關鍵。

第一可圖案化低 k 材料 18 的厚度可根據晶片的需求及其形成該第一可圖案化低 k 材料使用的技術以及層的材料組成而變化。通常，第一可圖案化低 k 材料 18 具有厚度介

於 1 nm 至 50,000 nm，且厚度介於 20 nm 至 5,000 nm 較為常見。

如上述，第一可圖案化低 k 材料 18 用作光阻，及在圖案化後處理期間利用熱、UV 光、電子束、離子束、微波、電漿固化、熱固化或其組合轉換為低 k 材料。例如，第一可圖案化低 k 材料 18 可以是包含以下的可圖案化組成：官能基化聚合物、共聚物、或包括具有一或多個酸敏可成像基團之聚合物及/或共聚物之任何組合至少兩個的摻合物。在後續處理後，此可圖案化組成可轉換成低 k 材料。注意，當可圖案化低 k 材料 18 包含聚合物時，此聚合物包括至少一個單體(其詳細說明如下)。當可圖案化低 k 材料 18 包含共聚物時，此共聚物包括至少兩個單體(其詳細說明如下)。聚合物及/或共聚物的摻合物包括以下說明之聚合物及/或共聚物之任何組合的至少兩個。

按照一般的說法，可用作層 18 的可圖案化低 k 材料是包含以下的可圖案化組成：聚合物、共聚物、或包括聚合物及/或共聚物之任何組合至少兩個的摻合物，其中聚合物包括一個單體，及共聚物包括至少兩個單體，及其中聚合物的單體及共聚物的單體係選自：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、倍半矽氧烷、烷基三烷氧矽烷、四烷氧矽烷、不飽和烷基取代的倍半矽氧烷、不飽和烷基取代的矽氧烷、不飽和烷基取代的矽烷、不飽和烷基取代的碳矽烷、不飽和烷基取代的氧碳矽烷、碳矽烷取代的倍半矽氧烷、碳矽烷取代的矽氧烷、碳矽烷取代的矽烷、碳矽烷取代的碳矽烷、碳矽烷取代的氧碳矽烷、氧碳矽烷取代的倍半矽氧烷、氧碳矽烷取代

的矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽烷、氧碳矽烷取代的碳矽烷、及氧碳矽烷取代的氧碳矽烷。

更明確地說，第一可圖案化低 k 材料 18 是包含一個單體之光敏/酸敏聚合物或至少兩個單體之共聚物的可圖案化組成，單體選自：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、有機矽酸鹽、倍半矽氧烷及其類似物。第一可圖案化低 k 材料 18 也可以是包含一個單體之聚合物、或至少兩個單體之共聚物的可圖案化組成，單體選自：烷基三烷氧矽烷、四烷氧矽烷、不飽和烷基(諸如乙烯基)取代的倍半矽氧烷、不飽和烷基取代的矽氧烷、不飽和烷基取代的矽烷、不飽和烷基取代的碳矽烷、不飽和烷基取代的氧碳矽烷、碳矽烷取代的倍半矽氧烷、碳矽烷取代的矽氧烷、碳矽烷取代的矽烷、碳矽烷取代的碳矽烷、碳矽烷取代的氧碳矽烷、氧碳矽烷取代的倍半矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽烷、氧碳矽烷取代的碳矽烷、及氧碳矽烷的取代氧碳矽烷。另外，可圖案化低 k 介電材料 18 可包含包括聚合物及/或共聚物之任何組合至少兩個的摻合物，其中聚合物包括一個單體，及共聚物包括至少兩個單體，及其中聚合物的單體及共聚物的單體係選自：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、倍半矽氧烷、烷基三烷氧矽烷、四烷氧矽烷、不飽和烷基取代的倍半矽氧烷、不飽和烷基取代的矽氧烷、不飽和烷基取代的矽烷、不飽和烷基取代的碳矽烷、不飽和烷基取代的氧碳矽烷、碳矽烷取代的倍半矽氧烷、碳矽烷取代的矽氧烷、碳矽烷取代的矽烷、碳矽烷取代的碳矽烷、碳矽烷取代的氧碳矽烷、氧碳矽烷取代的倍半矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽烷、氧碳矽烷取代的碳矽烷、及氧碳

矽烷取代的氧碳矽烷。

視情況，第一可圖案化低 k 材料 18 可以是另外包含至少一個微細孔產生劑(致孔劑)的可圖案化組成。細孔產生劑可以是也可以不是光敏/酸敏的。「光敏/酸敏」的意思是，此致孔劑對光及/或酸敏感，致使致孔劑本身為可圖案化或增強可圖案化低 k 材料的解析度及/或圖案品質。此細孔產生劑具有以下這些特質：(1)相容於可圖案化低 k 組成的其他成分，即，在塗布及其他處理後不會相位分離；(2)可用標準微影技術圖案化為可圖案化低 k 組成的一部分；及(3)可在圖案化後固化製程期間移除以產生微細孔，因此降低固化的可圖案化低 k 材料的介電常數。細孔大小(直徑)應小於 10 nm，較佳是小於 5 nm，及更佳是小於 2 nm。

可圖案化低 k 材料 18 的解說性聚合物包括但不限於：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、倍半矽氧烷型聚合物(包括籠式、直鏈、支鏈)、或其組合。在一具體實施例中，第一可圖案化低 k 材料 18 為包含這些光敏/酸敏聚合物之摻合物的可圖案化組成。可配合本揭示內容一起使用的可圖案化低 k 材料範例揭示於美國專利第 7,041,748 號、第 7,056,840 號、及第 6,087,064 號，以及美國專利申請公開案第 2008/0286467 號、美國專利申請公開案第 2009/0233226 號、及 2008 年 5 月 23 日申請的美國專利申請案第 12/126,287 號，所有這些專利全文在此以引用的方式併入本文中。圖案化低 k 材料 18 在固化後的介電常數一般不超過 4.3。介電常數可大於 1 及多達 4.3，更佳是介於 1 至 3.6，甚至更佳是介於 1 至 3.0，又更佳是介於 1 至 2.5，而最佳是介於 1 至 2.0。



第一可圖案化低 k 材料 18 係由包括以下至少一者的可圖案化組成形成：上述聚合物、共聚物或摻合物、光酸產生劑、鹼性添加劑及通常在光阻中使用的溶劑。當第一可圖案化低 k 材料 18 為負色調可圖案化低 k 材料時，可由視情況包括額外交聯劑的可圖案化組成形成。此額外交聯劑可為較小的化合物(與聚合物或共聚物相比)或聚合物、共聚物、或包括聚合物及/或共聚物之任何組合至少兩個的摻合物，其中聚合物包括一個單體，及共聚物包括至少兩個單體，及其中聚合物的單體及共聚物的單體係選自：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、倍半矽氧烷、烷基三烷氧矽烷、四烷氧矽烷、不飽和烷基取代的倍半矽氧烷、不飽和烷基取代的矽氧烷、不飽和烷基取代的矽烷、不飽和烷基取代的碳矽烷、不飽和烷基取代的氧碳矽烷、碳矽烷取代的倍半矽氧烷、碳矽烷取代的矽氧烷、碳矽烷取代的矽烷、碳矽烷取代的碳矽烷、碳矽烷取代的氧碳矽烷、氧碳矽烷取代的倍半矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽烷、氧碳矽烷取代的碳矽烷、及氧碳矽烷取代的氧碳矽烷。

當第一可圖案化低 k 材料 18 為正色調可圖案化低 k 材料時，可由包括以下至少一個的可圖案化組成形成：上述聚合物、共聚物或摻合物、光酸產生劑、鹼添加劑及通常在光阻中使用的溶劑。光酸產生劑、鹼性添加劑及溶劑為熟習本技術者所熟知，因此，不再詳述有關這些成分的細節。

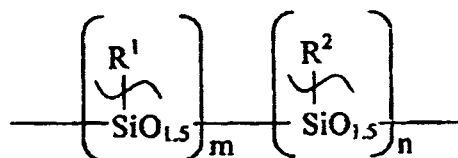
在較佳具體實施例中，第一可圖案化低 k 材料 18 為化學放大正色調或負色調可圖案化低 k 材料，其包含倍半矽氧烷聚合物或共聚物、或聚合物及/或共聚物之任何組合至少

兩個的摻合物。此光敏/酸敏倍半矽氧烷聚合物或共聚物可進行光/酸催化化學轉變，以在微影圖案化後形成電路圖案。當第一可圖案化低 k 材料 18 為化學放大正色調可圖案化低 k 材料時，其通常進行解除保護反應，使曝光區域能在顯影劑中溶解；當第一可圖案化低 k 材料 18 為化學放大負色調可圖案化低 k 材料時，其通常進行交聯反應(對本身或透過額外交聯劑)，使其在微影處理期間，無法在曝光區域的顯影劑中溶解。因此，可在標準半導體微影製程期間產生積體電路圖案。此外，這些積體電路圖案在圖案化後固化製程期間維持其圖案完整性，將抗蝕劑的可圖案化低 k 材料轉換成低 k 材料。此類光敏/酸敏倍半矽氧烷聚合物或共聚物的範例包括：聚甲基倍半矽氧烷(PMS)、聚對羥苄基倍半矽氧烷(PHBS)、聚對羥苯基乙基倍半矽氧烷(PHPES)、聚(對羥苯基乙基倍半矽氧烷-共-對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷)(PHPE/HMBS)、聚(對羥苯基乙基倍半矽氧烷-共-甲氧苄基倍半矽氧烷)(PHPE/MBS)、聚(對羥苯基乙基倍半矽氧烷-共-第三丁基倍半矽氧烷)(PHPE/BS)、聚(對羥苯基乙基倍半矽氧烷-共-環己基倍半矽氧烷)(PHPE/CHS)、聚(對羥苯基乙基倍半矽氧烷-共-苯基倍半矽氧烷)(PHPE/PS)、聚(對羥苯基乙基倍半矽氧烷-共-雙環庚基倍半矽氧烷)(PHPE/BHS)、聚(對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷)(PHMBS)、聚(對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷-共-對羥苄基倍半矽氧烷)(PHMB/HBS)、聚(對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷-共-甲氧苄基倍半矽氧烷)(PHMB/MBS)、聚(對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷-共-第三丁基倍半矽氧烷)(PHMB/BS)、聚(對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷-共-環己基倍半矽氧烷)(PHMB/CHS)、聚(對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷-共-苯基倍半矽氧烷)(PHMB/PS)、聚(對羥基- $\alpha$ -甲

苄基倍半矽氧烷-共-雙環庚基倍半矽氧烷)(PHMB/BHS)、聚(對羥苄基倍半矽氧烷-共-對羥苯基乙基倍半矽氧烷)(PHB/HPES)、及聚(對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷-共-對- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷)(PHMB/MBS)。在一具體實施例中，可圖案化低k介電材料18為選自烷基三烷氧矽烷及/或四烷氧矽烷之至少兩個單體的共聚物。較佳共聚物得自至少兩個單體，其選自：甲基三甲氧矽烷、甲基三乙氧矽烷、乙基三甲氧矽烷、或乙基三乙氧矽烷，作為烷基三烷氧矽烷單體；及四-甲氧矽烷或四-乙氧矽烷，作為四烷氧矽烷單體。

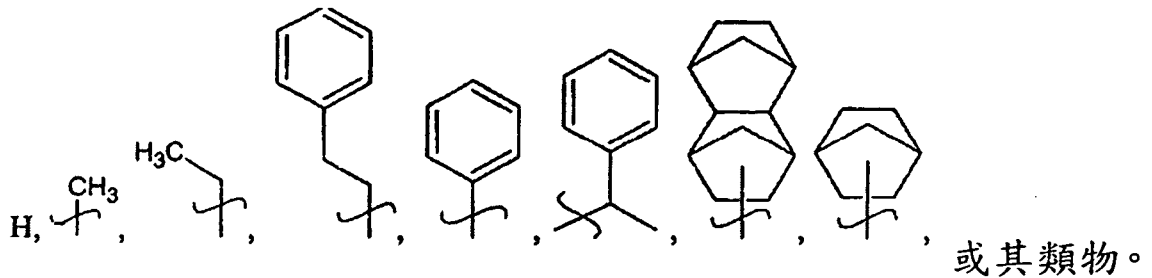
在另一具體實施例中，第一可圖案化低k材料18為包含一個單體之聚合物、或至少兩個單體之共聚物的可圖案化組成，單體選自：烷基三烷氧矽烷、四烷氧矽烷、不飽和烷基(諸如乙烯基)取代的倍半矽氧烷、不飽和烷基取代的矽氧烷、不飽和烷基取代的矽烷、不飽和烷基取代的碳矽烷、不飽和烷基取代的氧碳矽烷、碳矽烷取代的倍半矽氧烷、碳矽烷取代的矽氧烷、碳矽烷取代的矽烷、碳矽烷取代的碳矽烷、碳矽烷取代的氧碳矽烷、氧碳矽烷取代的倍半矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽烷、氧碳矽烷取代的碳矽烷、及氧碳矽烷的取代氧碳矽烷。

在一具體實施例中，第一可圖案化低k材料18為包含倍半矽氧烷聚合物的可圖案化組成。其可為直鏈、支鏈、籠式化合物或其組合，具有以下一般結構式：





$R^2$  未必限於任何特定的官能基，及可包含氫、或直鏈或支鏈烷基、環烷基、芳族、芳烴、丙烯酸酯、或其組合。例如， $R^2$  可以是：



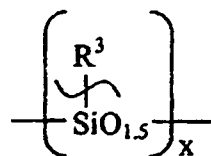
可選擇  $R^1$  及  $R^2$  比例及結構，以提供適於光微影圖案化製程的材料。

在一具體實施例中，第一可圖案化低 k 材料 18 為負色調可圖案化低 k 介電材料，其包含包括聚合物及/或共聚物之任何組合至少兩個的摻合物，其中聚合物包括一個單體，及共聚物包括至少兩個單體，及其中聚合物的單體及共聚物的單體係選自：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、倍半矽氧烷、烷基三烷氧矽烷、四烷氧矽烷、不飽和烷基取代的倍半矽氧烷、不飽和烷基取代的矽氧烷、不飽和烷基取代的矽烷、不飽和烷基取代的碳矽烷、不飽和烷基取代的氧碳矽烷、碳矽烷取代的倍半矽氧烷、碳矽烷取代的矽氧烷、碳矽烷取代的矽烷、碳矽烷取代的碳矽烷、碳矽烷取代的氧碳矽烷、氧碳矽烷取代的倍半矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽烷、氧碳矽烷取代的碳矽烷、及氧碳矽烷取代的氧碳矽烷。摻合物中的聚合物可彼此混溶。聚合物摻

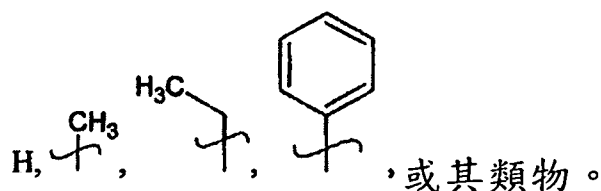
合物的第一聚合物或共聚物如上文所述。

在一些例子中，此具體實施例之聚合物摻合物的第二聚合物可包含一個單體的聚合物或包括至少兩個單體的共聚物，及其中聚合物的單體及共聚物的單體係選自：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、倍半矽氧烷、烷基三烷氧矽烷、四烷氧矽烷、不飽和烷基取代的倍半矽氧烷、不飽和烷基取代的矽氧烷、不飽和烷基取代的矽烷、不飽和烷基取代的碳矽烷、不飽和烷基取代的氧碳矽烷、碳矽烷取代的倍半矽氧烷、碳矽烷取代的矽氧烷、碳矽烷取代的矽烷、碳矽烷取代的碳矽烷、碳矽烷取代的氧碳矽烷、氧碳矽烷取代的倍半矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽烷、氧碳矽烷取代的碳矽烷、及氧碳矽烷取代的氧碳矽烷。在一具體實施例中，聚合物摻合物的第二聚合物可包含至少兩個單體的共聚物，單體選自：矽氧烷、矽烷、倍半矽氧烷、碳矽烷、或氧碳矽烷部分。在本發明之另一具體實施例中，聚合物摻合物的第二聚合物可包含選自烷基三烷氧矽烷及/或四烷氧矽烷之至少兩個單體的共聚物。共聚物中烷基三烷氧矽烷單體的莫耳比介於 0 至 100%。共聚物的重量平均分子量介於 100-5,000,000 g/mol，較佳是 500-50,000 g/mol。聚合物摻合物的較佳第二聚合物為得自至少兩個單體的共聚物，單體選自：甲基三甲氧矽烷、甲基三乙氧矽烷、乙基三甲氧矽烷、或乙基三乙氧矽烷，作為烷基三烷氧矽烷單體；及四-甲氧矽烷或四-乙氧矽烷，作為四烷氧矽烷單體。在一具體實施例中，聚合物摻合物的第二聚合物是甲基倍半矽氧烷及四烷氧矽烷的共聚物。

在另一具體實施例中，聚合物摻合物的第二聚合物是包含具有以下結構式之聚合物的倍半矽氧烷聚合物：



其中  $R^3$  可以是包含烷基、環烷基、芳基、或其組合的官能基，及其中  $x$  代表重複單位的數目，及可以是介於 4 至 50,000 範圍中的整數。例如， $R^3$  可以是：



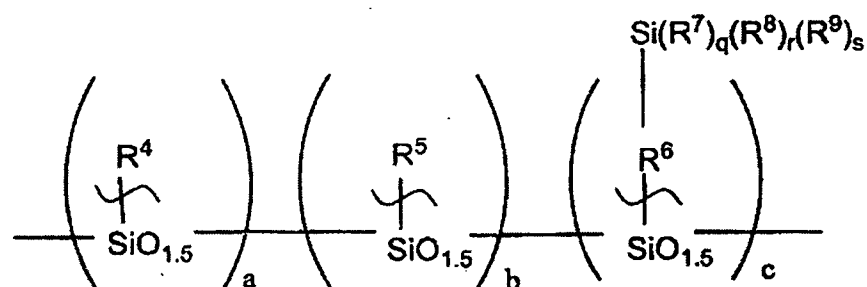
在一具體實施例中，聚倍半矽氧烷可以是聚甲基倍半矽氧烷，其中  $R^3$  是甲基，及  $x$  是介於 10 至 1,000 的整數。在其他具體實施例中， $x$  可大於 1,000。聚倍半矽氧烷亦可包含具有以下的共聚物：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、烷基三烷氧矽烷、或四烷氧矽烷。聚倍半矽氧烷結構可以是籠式、直鏈、支鏈、或其組合。本文所述倍半矽氧烷聚合物可包含端基，其包含矽醇、鹵矽烷、乙醯氧矽烷、矽烷胺、烷氧矽烷、或其組合，其在存在酸(諸如由光酸產生劑在暴露於輻射下所產生的酸)的情況下，可進行縮合反應，繼而進行熱烘烤。聚倍半矽氧烷的聚合物分子可與以下進行化學交聯：聚合物摻合物的第一聚合物或共聚物、在聚合物摻合物本身中的第二聚倍半矽氧烷聚合物或共聚物、或其組合。

在一具體實施例中，聚倍半矽氧烷可以是倍半矽氧烷共聚物 LKD-2056 或 LKD2064 (JSR Corporation 的產品)，其含

有矽醇端基。此交聯可不限於矽醇，而是亦可包括鹵矽烷、乙醯氧矽烷、矽烷胺、及烷氧矽烷。本文所述倍半矽氧烷聚合物可進行化學交聯，包括光酸催化交聯、熱誘發交聯、或其組合，諸如矽醇端基的縮合反應。

聚合物摻合物中的第二倍半矽氧烷聚合物或共聚物可具有重量平均分子量在 200 至 5,000,000 g/mol 的範圍中，諸如介於 1,500 至 10,000 g/mol。

在另一具體實施例中，第一可圖案化低 k 材料 18 是負色調可圖案化低 k 材料，其包含碳矽烷取代的倍半矽氧烷聚合物，可以是直鏈、支鏈、籠式化合物或其組合，具有以下一般結構式：



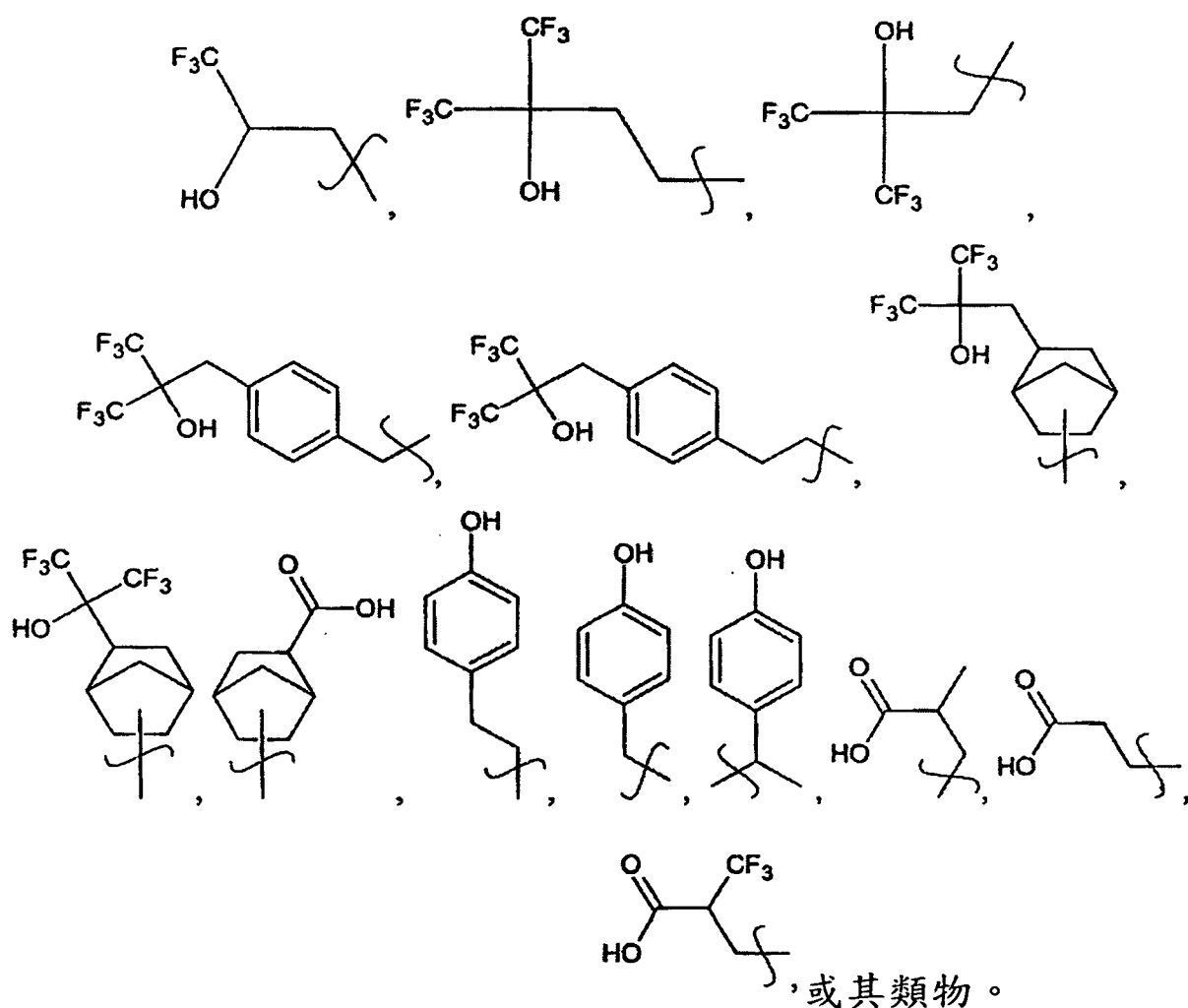
其中，a、b、及 c 代表每個重複單位的數目， $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、及  $\text{R}^8$  為含碳基，及  $\text{R}^9$  為烷氧基。 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  各獨立代表包含 1 至 6 個碳原子的烴基。

$\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$  可以是不相同的基團。下標 a、b、及 c 代表聚合物鏈中重複單位的數目。下標 q 及 r 可以是在 0 至 3 範圍中的整數。下標 s 可以是在 1 至 3 範圍中的整數。下標 a 及 c 可以是大於零的整數。例如，a 及 c 各獨立在 1 至 5,000 的範圍中。下標 b 可以是大於或等於零的整



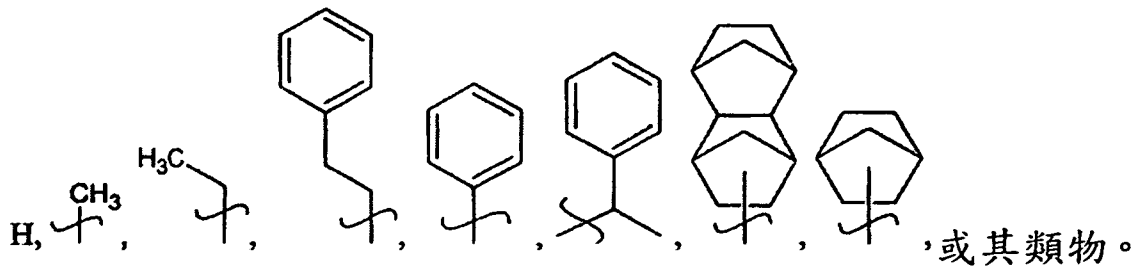
數。例如，b 可以是在 0 至 5,000 範圍中的整數。

$R^4$  可代表包含一或多個官能基的基團，該等官能基提供聚合物在水性鹼中的可溶性及用於交聯反應的官能基。 $R^4$  的各例不限於任何特定官能基，及可包含以一或多個 -OH 基、-C(O)OH 基、-F、或其組合取代的官能基。 $R^4$  可包含直鏈或支鏈烷基、環烷基、芳族、芳烴、或丙烯基。 $R^4$  的範例包括：



$R^5$  可代表包含碳官能性(包含至少一個碳原子)的基團，其中碳官能性控制聚合物在水性鹼中的聚合物溶解。 $R^5$  的結構(如，大小、鏈長度等)將影響聚合物在水性鹼中的溶解率。溶解控制基團  $R^5$  與可溶性及交聯控制基團  $R^4$  的平衡

允許適當調整諸如溶解率及水性鹼可溶性等特性。 $R^5$  未必限於任何特定的官能基，及可包含直鏈或支鏈烷基、環烷基、芳族、芳烴、丙烯酸酯、或其組合。 $R^5$  的範例包括：



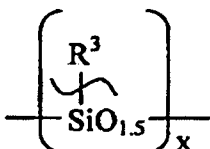
$R^6$  不限於任何特定烷氧基。 $R^6$  的範例包括直鏈或支鏈烷氧基、環烷氧基、及乙醯氧基。

可選擇  $R^4$ 、 $R^5$ 、及  $R^6$  的特定比例及結構，以提供適於光微影圖案化製程的材料。

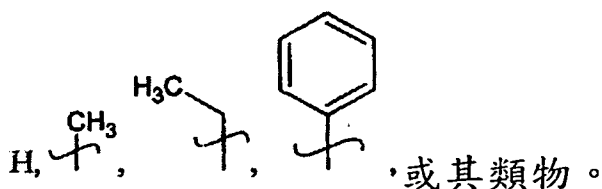
在另一具體實施例中，第一可圖案化低 k 材料 18 是負色調可圖案化低 k 材料，其包含第一聚合物或共聚物及第二聚合物或共聚物的聚合物摻合物，其中第一聚合物是上述碳矽烷取代的倍半矽氧烷聚合物，及第二聚合物是一個單體的聚合物或至少兩個單體的共聚物，單體選自：矽氧烷、矽烷、倍半矽氧烷、碳矽烷、或氧碳矽烷部分。在本發明之一具體實施例中，聚合物摻合物的第二聚合物可包含選自烷基三烷氧矽烷及/或四烷氧矽烷之至少兩個單體的共聚物。共聚物中烷基三烷氧矽烷單體的莫耳比介於 0 至 100%。共聚物的重量平均分子量介於 100-5,000,000 g/mol，較佳是 500-50,000 g/mol。聚合物摻合物的較佳第二聚合物為得自至少兩個單體的共聚物，單體選自：甲基三甲氧矽烷、甲基

三乙氧矽烷、乙基三甲氧矽烷、或乙基三乙氧矽烷，作為烷基三烷氧矽烷單體；及四-甲氧矽烷或四-乙氧矽烷，作為四烷氧矽烷單體。在一具體實施例中，聚合物摻合物的第二聚合物是甲基倍半矽氧烷及四烷氧矽烷的共聚物。

在另一具體實施例中，負色調碳矽烷取代的倍半矽氧烷可圖案化低 k 組成可以是包含第一聚合物及第二聚合物之聚合物摻合物的可圖案化組成，其中第一聚合物是上述碳矽烷取代的倍半矽氧烷聚合物，及聚合物摻合物的第二聚合物是包含具有以下結構式之聚合物的倍半矽氧烷聚合物：



其中  $R^3$  可以是包含烷基、環烷基、芳基、或其組合的官能基，及其中 x 代表重複單位的數目，及可以是介於 4 至 50,000 範圍中的整數。例如， $R^3$  可以是：



在一具體實施例中，聚倍半矽氧烷可以是聚甲基倍半矽氧烷，其中  $R^3$  是甲基，及 x 是介於 10 至 1,000 的整數。在其他具體實施例中，x 可大於 1,000。聚倍半矽氧烷亦可包含具有以下的共聚物：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、烷基三烷氧矽烷、或四烷氧矽烷。聚倍半矽氧烷結構可以是籠式、直鏈、支鏈、或其組合。本文所述倍半矽氧烷聚合物或共聚物可包含端基，其包含矽醇、鹵矽烷、乙醯氧矽烷、

矽烷胺、烷氧矽烷、或其組合，其在存在酸(諸如由光酸產生劑在暴露於輻射下所產生的酸)的情況下，可進行縮合反應，繼而進行熱烘烤。聚倍半矽氧烷的聚合物分子可與以下進行化學交聯：聚合物摻合物的第一聚合物或共聚物、在聚合物摻合物本身中的第二聚倍半矽氧烷聚合物或共聚物、或其組合。在一具體實施例中，聚倍半矽氧烷可以是倍半矽氧烷共聚物 LKD-2056 或 LKD2064 (JSR Corporation 的產品)，其含有矽醇端基。此交聯可不限於矽醇，而是亦可包括鹵矽烷、乙醯氧矽烷、矽烷胺、及烷氧矽烷。本文所述倍半矽氧烷聚合物可進行化學交聯，包括光酸催化交聯、熱誘發交聯、或其組合，諸如矽醇端基的縮合反應。

代表針對此具體實施例所述聚合物摻合物之第二聚合物的倍半矽氧烷聚合物可具有重量平均分子量在 200 克/莫耳(g/mol)至 500,000 g/mol 的範圍中，諸如從 1,500 g/mol 至 10,000 g/mol。

在另一具體實施例中，採用的組成含有倍半矽氧烷聚合物及/或倍半矽氧烷共聚物之任何組合至少兩個的摻合物。摻合物中的倍半矽氧烷聚合物或共聚物可選自上述倍半矽氧烷聚合物或共聚物，或可選自其他倍半矽氧烷聚合物或共聚物，例如：聚甲基倍半矽氧烷(PMS)、聚對羥苄基倍半矽氧烷(PHBS)、聚(對羥苄基倍半矽氧烷-共-甲氧苄基倍半矽氧烷) (PHB/MBS)、聚(對羥基- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷-共-對- $\alpha$ -甲苄基倍半矽氧烷) (PHMB/MBS)、聚(對羥苄基乙基倍半矽氧烷-共-第三丁基倍半矽氧烷) (PHB/BS)、聚(對羥苄基倍半矽氧烷-共-環己基倍半矽氧烷)(PHB/CHS)、聚(對羥苄基倍半

矽氧烷-共-苯基倍半矽氧烷) (PHB/PS)、聚(對羥苄基倍半矽氧烷-共-雙環庚基倍半矽氧烷) (PHB/BHS)，及籠式倍半矽氧烷，諸如八(甘油酸丙基二甲矽氧基)倍半矽氧烷、八[環己烯基環氧二甲矽氧基]倍半矽氧烷、八[4-(羥苯基乙基)二甲矽氧基]倍半矽氧烷、及八[{2-(1',1'-雙(三氟甲基)-1'-羥乙基)降莖基}二甲矽氧基]倍半矽氧烷。如果需要，可在摻合物中使用不同的含 Si 聚合物及不含 Si 聚合物(諸如細孔產生劑)的組合。

在又另一具體實施例中，第一可圖案化低 k 材料 18 是包含至少兩個單體(選自烷基三烷氧矽烷及/或四烷氧矽烷)之共聚物的可圖案化組成。較佳共聚物得自至少兩個單體選自：甲基三甲氧矽烷、甲基三乙氧矽烷、乙基三甲氧矽烷、或乙基三乙氧矽烷，作為烷基三烷氧矽烷單體；及四-甲氧矽烷或四-乙氧矽烷，作為四烷氧矽烷單體。

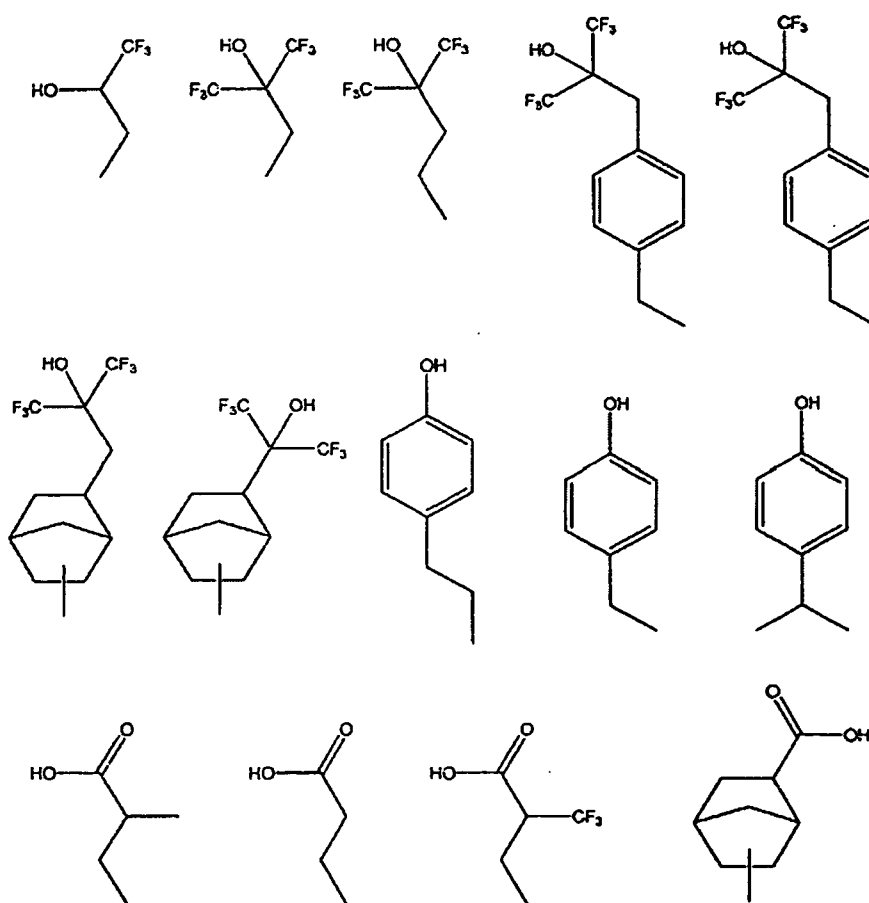
在負色調可圖案化低 k 材料的較佳具體實施例中，可採用兩個可混溶、或相容的倍半矽氧烷。第一倍半矽氧烷聚合物或共聚物為直鏈、支鏈、籠式化合物或其組合，具有以下結構式：



其中  $\text{R}^{10}$  的每次出現為鹼性可溶性的一或多個酸性官能基且提供用於交聯的官能基； $\text{R}^{11}$  的每次出現為控制聚合物在水性鹼中溶解率的碳功能性； $\text{R}^{10}$  不等於  $\text{R}^{11}$ ；j 及 k 代表重複

單位數目；j 為整數；及 k 為零或大於零的整數。

$R^{10}$  不限於任何特定官能基，及較佳是從以下項目中選擇：可以 OH、C(O)OH 及/或 F 取代的直鏈或支鏈烷基；可以 OH、C(O)OH、及/或 F 取代的環烷基；可以 OH、C(O)OH、及/或 F 取代的芳族；可以 OH、C(O)OH、及/或取代 F 的芳烴；及可以 OH、C(O)OH、及/或 F 取代的丙烯酸。較佳的  $R^{10}$  範例包括：

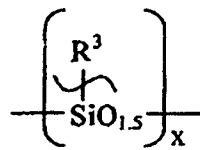


$R^{11}$  不限於任何特定的碳官能基，及較佳是從直鏈或支鏈烷基、環烷基、芳族、芳烴、及丙烯酸酯中選擇。

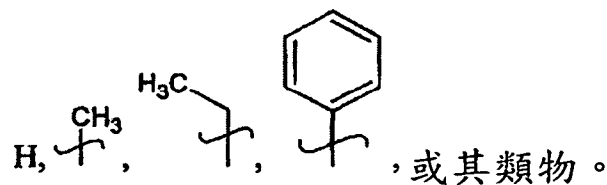
此具體實施例的倍半矽氧烷聚合物或共聚物具有重量

平均分子量為 400 至 500,000，及較佳是從 1,500 至 10,000。可選擇  $R^{10}$  及  $R^{11}$  比例及結構，以提供適於光微影製程的材料。

摻合物材料的第二聚合物成分包括但不限於稱為倍半矽氧烷的有機矽酸鹽族，具有結構式：



其中  $R^3$  可以是包含烷基、環烷基、芳基、或其組合的官能基，及其中  $x$  代表重複單位的數目，及可以是介於 4 至 50,000 範圍中的整數。例如， $R^3$  可以是：



在一具體實施例中，聚倍半矽氧烷可以是聚甲基倍半矽氧烷，其中  $R^3$  是甲基，及  $x$  是介於 10 至 1,000 的整數。在其他具體實施例中， $x$  可大於 1,000。聚倍半矽氧烷亦可包含具有以下的共聚物：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、烷基三烷氧矽烷、或四烷氧矽烷。聚倍半矽氧烷結構可以是籠式、直鏈、支鏈、或其組合。本文所述倍半矽氧烷聚合物或共聚物可包含端基，其包含矽醇、鹵矽烷、乙醯氧矽烷、矽烷胺、烷氧矽烷、或其組合，其在存在酸(諸如由光酸產生劑在暴露於輻射下所產生的酸)的情況下，可進行縮合反

應，繼而進行熱烘烤。聚倍半矽氧烷的聚合物分子可與以下進行化學交聯：聚合物摻合物的第一聚合物或共聚物、在聚合物摻合物本身中的第二聚倍半矽氧烷聚合物或共聚物、或其組合。在一具體實施例中，聚倍半矽氧烷可以是倍半矽氧烷共聚物 LKD-2056 或 LKD2064 (JSR Corporation 的產品)，其含有矽醇端基。此交聯可不限於矽醇，而是亦可包括鹵矽烷、乙醯氧矽烷、矽烷胺、及烷氧矽烷。本文所述倍半矽氧烷聚合物可進行化學交聯，包括光酸催化交聯、熱誘發交聯、或其組合，諸如矽醇端基的縮合反應。

負色調可圖案化低 k 組成的第三成分是光敏酸產生劑 (PAG)。較佳的 PAG 範例包括：-(三氟-甲基磺醯氧基)-雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧醯亞胺(MDT)、鎘鹽、芳族重氮鹽、硫鹽、二芳基碘鹽、及 N-羥基醯胺或 N-羥基醯亞胺的磺酸酯，如美國專利第 4,371,605 號所揭示。'605 專利的內容以引用方式併入本文中。可使用由諸如 N-羥基-萘二甲醯亞胺 (DDSN) 的 PAG 所產生的弱酸。可使用各 PAG 的組合。

摻合物配方中倍半矽氧烷聚合物或共聚物的組成為總聚合物組成的 1 至 99%。在較佳具體實施例中，酸敏聚合物的組成是總聚合物組成的 20 至 80%，及甚至更佳是 30 至 60%。

在存在由光酸產生劑暴露於輻射下所產生的酸的情況下，縮合不限於矽醇，而是亦可包括鹵矽烷、乙醯氧矽烷、矽烷胺、及烷氧矽烷。在配方中亦可包括有機交聯劑，諸如甲基苯基四甲氧基甲基甘脲(甲基苯基粉末塗料)。雖然光酸



產生劑用於交聯為較佳，但亦可使用光鹼產生劑用於交聯矽醇聚合物或共聚物。

第一可圖案化低 k 材料 18 通常亦包括溶解其他成分的鑄溶劑。適合鑄溶劑的範例包括但不限於：乙氧基乙基丙酸 (EEP)；EEP 及  $\gamma$ -丁內酯、丙二醇單甲醚醇及醋酸鹽、丙二醇單丙醇及醋酸鹽的組合；及乳酸乙酯。亦可使用這些溶劑的組合。

在最佳化光微影製程時，可在配方中添加有機鹼。本發明所使用的鹼可以是阻劑技術中已知的任何適合鹼。鹼的範例包括氫氧化四烷銨、氫氧化鯨蠟基三甲基銨、及 1,8-二氨基萘。組成不限於任何特定選擇的鹼。

在又另一具體實施例中，第一可圖案化低 k 材料 18 是包含含矽聚合物的化學放大正色調可圖案化低 k 材料。所採用的含矽聚合物可以是均聚物或共聚物。此含矽聚合物的合適類型包括聚合物、共聚物、包括聚合物及/或共聚物之任何組合至少兩個的摻合物，其中該等聚合物包括一個單體，及該等共聚物包括至少兩個單體，及其中該等聚合物的該等單體及該等共聚物的該等單體係選自：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、倍半矽氧烷、烷基三烷氧矽烷、四烷氧矽烷、不飽和烷基取代的倍半矽氧烷、不飽和烷基取代的矽氧烷、不飽和烷基取代的矽烷、不飽和烷基取代的碳矽烷、不飽和烷基取代的氧碳矽烷、碳矽烷取代的倍半矽氧烷、碳矽烷取代的矽氧烷、碳矽烷取代的矽烷、碳矽烷取代的碳矽烷、碳矽烷取代的氧碳矽烷、氧碳矽烷取代的倍半矽氧烷、氧碳矽

烷取代的矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽烷、氧碳矽烷取代的碳矽烷、及氧碳矽烷取代的氧碳矽烷。極佳的矽主鏈聚合物係選自由聚(羥基苯基烷基)倍半矽氧烷及聚(羥基苯基烷基)矽氧烷組成之群組，其中烷基為  $C_{1-30}$  部分。這些較佳的含矽聚合物較佳是全部或局部以酸敏保護基團保護。

在一具體實施例中，第一可圖案化低 k 材料 18 是包含一個單體之聚合物或至少兩個單體之共聚物的化學放大正色調可圖案化低 k 材料，其中含矽取代基在化學上鍵結至聚合物或共聚物的單體。含矽取代基可以是酸敏或不是酸敏。然而，在含有  $C_2$  烷基部分時，取代基通常是酸敏。較佳是，含矽取代基係附接至選自由以下組成之群組的單體：羥基苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、衣康酸酯、衣康酸半酯或環烯。較佳含矽取代基包括：矽氧烷、矽烷及立體倍半矽氧烷。含矽聚合物可另外包括無矽單體，諸如選自由以下組成之群組的無矽單體：苯乙烯、羥基苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸及酐(諸如順丁烯二酐及衣康酸酐)。

含有含矽取代基的較佳單體是：三甲矽烷基丙烯酸酯、三甲矽烷基甲基丙烯酸酯、三甲矽烷基衣康酸酯、三(三甲矽)矽烷基丙烯酸酯、三(三甲矽)矽烷基甲基丙烯酸酯、三(三甲矽)矽烷基衣康酸酯、三(三甲矽氧)矽烷基丙烯酸酯、三(三甲矽氧)矽烷基甲基丙烯酸酯、三(三甲矽氧)矽烷基衣康酸酯、烷矽苯乙烯、三甲矽甲基(二甲氧)矽氧基烷基丙烯酸酯、三甲矽甲基(二甲氧)矽氧基烷基甲基丙烯酸酯、三甲矽甲基(二甲氧)矽氧基烷基衣康酸酯、三甲矽烷基降冰片烯-5-羧酸

酯烷基、三(三甲矽)矽烷基降冰片烯-5-羧酸酯及三(三甲矽氧)矽烷基降冰片烯-5-羧酸酯、其中烷基為  $C_{1-5}$  部分。

這些單體的極佳物種是：3-(3,5,7,9,11,13,15-七環戊基五環[9.5.1.13,9.15,15.17,13]-八矽氧烷-1-基)丙基甲基丙烯酸酯、1,3,5,7,9,11,13-七環戊基-15-乙炔基五環[9.5.1.13,9.15,15.17,13]八矽氧烷、甲基丙烯酰胺基三甲矽烷、O-(甲基丙烯酰氧基乙基)-N-(三乙氧矽丙基)氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氧基乙氧基三甲矽烷、N-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羥丙基)-3-氨基丙基三乙氧矽烷、(甲基丙烯酰氧基甲基)二(三甲矽氧)甲矽烷、(m,p-乙炔基苄氧基)三甲矽烷、甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲矽氧)矽烷、甲基丙烯酰氧基三甲矽烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二(三甲矽氧)甲矽烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧矽烷、甲基丙烯酰氧基丙基二甲基乙氧矽烷、甲基丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧矽烷、甲基丙烯酰氧基丙基七環戊基-T8-倍半矽氧烷、甲基丙烯酰氧基丙基甲基二氯矽烷、甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧矽烷、甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧矽烷、(甲基丙烯酰氧基甲基)二甲基乙氧矽烷、(甲基丙烯酰氧基甲基)苯基二甲矽烷(苯基二甲矽)甲基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧矽烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧矽烷、甲基丙烯酰氧基甲基三(三甲矽氧)矽烷、O-甲基丙烯酰氧基(聚氧乙炔)三甲矽烷、甲基丙烯酰氧基丙基五甲基二矽氧烷、甲基丙烯酰氧基丙基毒鼠矽、甲基丙烯酰氧基丙基矽氧烷大單體、甲基丙烯酰氧基丙基末端聚二甲矽氧烷、甲基丙烯酰氧基丙基三氯矽烷、甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧矽烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧矽烷、甲基丙烯酰氧基丙基三(甲氧基乙氧)矽烷、對-(第三丁基二甲矽

氧)苯乙烯、丁烯基三乙氧矽烷、3-丁烯基三甲矽烷、(3-丙烯酰氧基丙基)三甲氧矽烷、(3-丙烯酰氧基丙基)三(三甲氧)矽烷、O-(三甲矽)丙烯酸酯、2-三甲矽氧乙基丙烯酸酯、N-(3-丙烯氧-2-羥丙基)-3-氨基丙基三乙氧矽烷、(3-丙烯酰氧基丙基)二甲基甲氧矽烷、(3-丙烯酰氧基丙基)甲基二(三甲氧)矽烷、(3-丙烯酰氧基丙基)甲基二氯矽烷、及(3-丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧矽烷、(3-丙烯酰氧基丙基)三氯矽烷。

當第一可圖案化低 k 材料 18 是包含共聚物的正色調可圖案化低 k 介電材料時，保護程度及所存在的共單體量係致使可圖案化低 k 材料抗蝕劑組成將提供良好的微影效能，即，高解析度及良好製程窗。在固化後處理圖案化後，亦應維持圖案完整性。可使用的保護基團範例為：環狀及支鏈(二級及三級)脂族羰基、含有 3 至 30 碳原子的酯或醚、縮醛、縮酮及脂族矽醚。

本發明可使用的環狀或支鏈脂族羰基範例包括但不限於：酚醛碳酸酯、第三烷氧羰基氧基(諸如第三丁氧基羰基氧基及異丙基氧基羰基氧基)。極佳的碳酸酯是第三丁氧基羰基氧基。

本發明可使用之環狀及支鏈醚的一些範例包括但不限於：苜基醚及第三烷基醚，諸如第三丁基醚。在上述醚中，極佳是使用第三丁基醚。

可使用的環狀及支鏈酯範例為具有環狀或支鏈脂族取代基的羧酸酯，諸如：第三丁基酯、異冰片酯、2-甲基-2-

金鋼烷酯、苜酯、3-氧環己酯、二甲基丙基甲酯、甲羥戊酸內酯基酯、3-羥基- $\gamma$ -丁內酯基酯、3-甲基- $\gamma$ -丁內酯基酯、二(三甲矽)異丙酯、三甲矽乙酯、三(三甲矽)矽乙酯、及異丙苯酯。

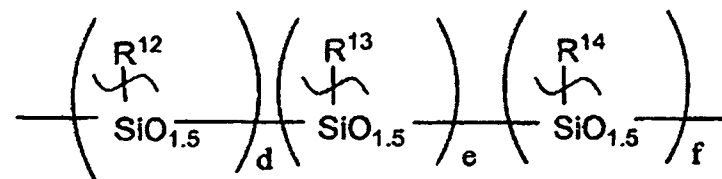
可使用之縮醛及縮酮的一些範例包括但不限於：酚醛縮醛及縮酮以及四氫呋喃基、四氫吡喃基、2-乙氧乙基、甲氧環己基、甲氧環戊基、環己氧乙基、乙氧環戊基、乙氧環己基、甲氧環庚基、乙氧環庚基。在這些項目中，較佳是使用甲氧環己基縮酮。

可使用之矽醚的解說性範例包括但不限於：三甲矽醚、二甲基乙矽醚及二甲基丙矽醚。在這些矽醚中，較佳是使用三甲矽醚。

在一具體實施例中，第一可圖案化低 k 材料 18 為正色調可圖案化低 k 介電材料，其包含包括聚合物及/或共聚物之任何組合至少兩個的摻合物，其中聚合物包括一個單體，及共聚物包括至少兩個單體，及其中聚合物的單體及共聚物的單體係選自：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、倍半矽氧烷、烷基三烷氧矽烷、四烷氧矽烷、不飽和烷基取代的倍半矽氧烷、不飽和烷基取代的矽氧烷、不飽和烷基取代的矽烷、不飽和烷基取代的碳矽烷、不飽和烷基取代的氧碳矽烷、碳矽烷取代的倍半矽氧烷、碳矽烷取代的矽氧烷、碳矽烷取代的矽烷、碳矽烷取代的碳矽烷、碳矽烷取代的氧碳矽烷、氧碳矽烷取代的倍半矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽烷、氧碳矽烷取代的碳矽烷、及氧碳矽烷

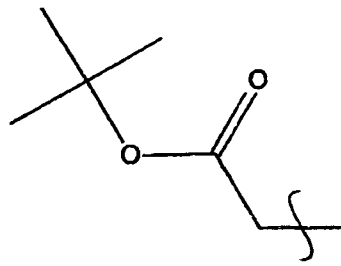
取代的氧碳矽烷。摻合物中的聚合物可彼此混溶。聚合物摻合物的第一聚合物或共聚物如上文所述。

在一具體實施例中，第一可圖案化低 k 材料 18 是包含至少兩個倍半矽氧烷聚合物或共聚物之聚合物摻合物的正色調可圖案化低 k 材料。摻合物中的聚合物或共聚物可彼此混溶。第一倍半矽氧烷聚合物或共聚物可為直鏈、支鏈、籠式化合物或其組合，具有以下一般結構式：

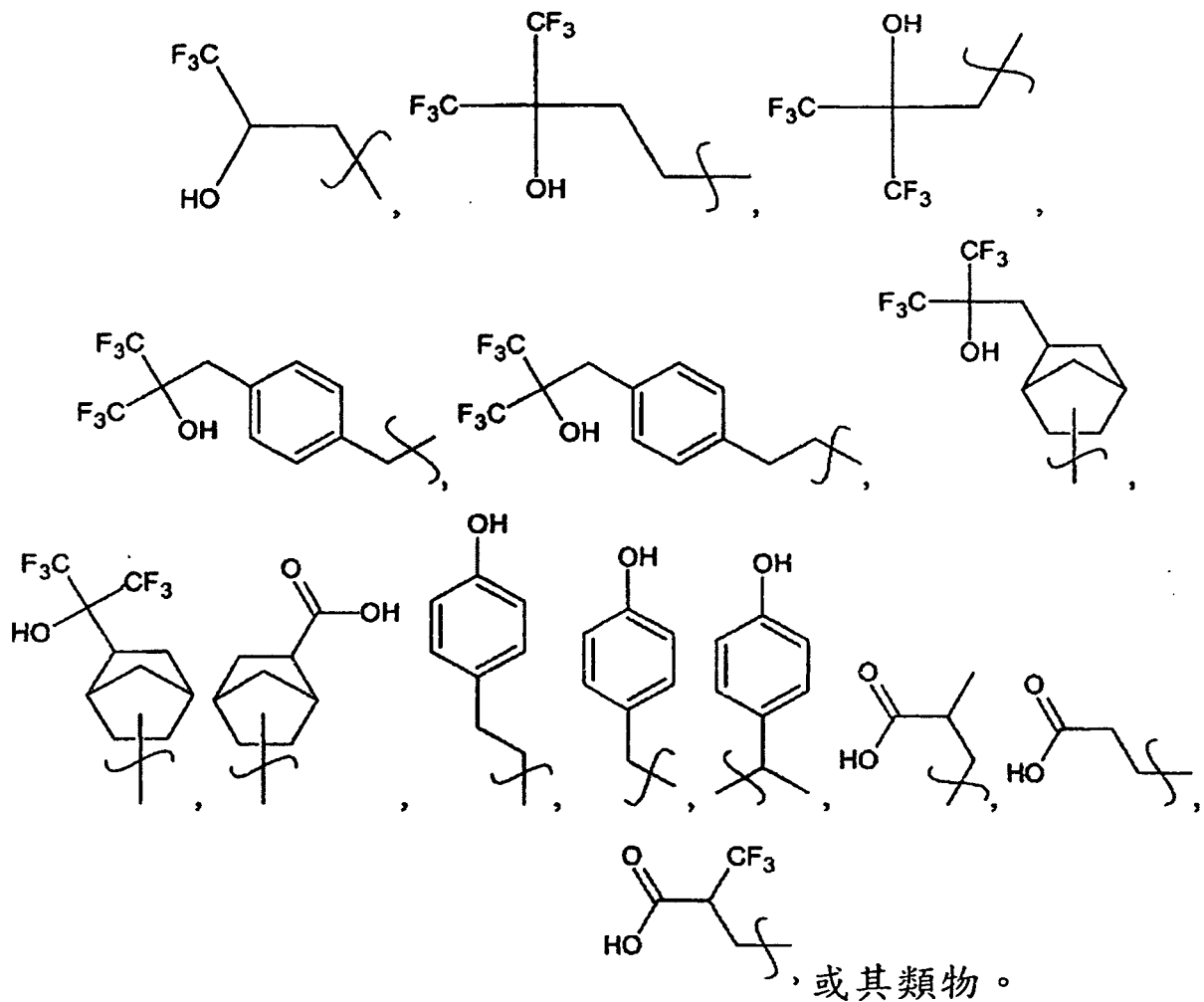


其中，d、e 及 f 代表每個重複單位的數目， $\text{R}^{12}$  代表具有酸性不穩定保護基的碳官能性(碳官能性包含至少一個碳原子)， $\text{R}^{13}$  代表可包含一或多個官能基(提供聚合物在水性鹼中的可溶性)的基團，及  $\text{R}^{14}$  代表可包含碳官能性(包含至少一個碳原子)的基團，其中碳官能性控制聚合物摻合物在水性鹼中的聚合物溶解率。 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、及  $\text{R}^{14}$  可以是不同的基團。下標 d、e、及 f 代表重複單位的數目。下標 d 及 f 可以是大於零的整數。例如，d 及 f 各獨立在 1 至 5,000 的範圍中。下標 e 可以是大於或等於零的整數。例如，e 可以是在 0 至 5,000 範圍中的整數。

$\text{R}^{12}$  不限於任何特定的碳官能基，及可選自習用的酸敏保護基，諸如碳酸、三級酯、縮醛、縮酮等、及其組合。例如，酸敏保護基可包含第三丁基醋酸基，其中  $\text{R}^{12}$  可以是：

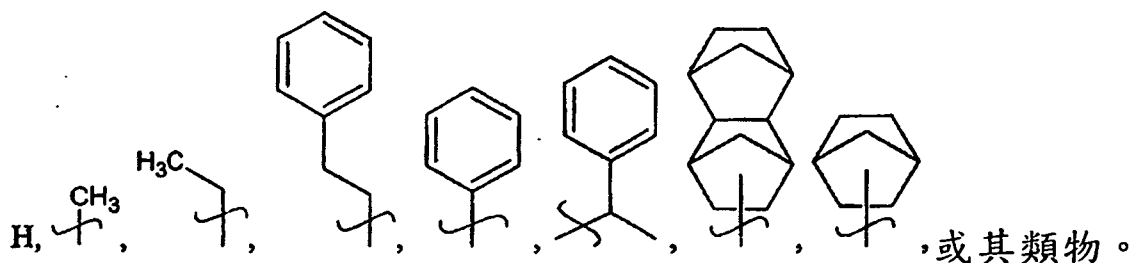


$R^{13}$  不限於任何特定的官能基，及可包含以 -OH 基、  
-C(O)OH 基、-F、或其組合取代的官能基。 $R^{13}$  可包含直鏈  
或支鏈烷基、環烷基、芳族、芳烴、或丙烯基。例如， $R^{13}$   
可以是：



$R^{14}$  未必限於任何特定的官能基，及可包含直鏈或支鏈  
烷基、環烷基、芳族、芳烴、丙烯酸酯、或其組合。例如，

$R^{14}$  可以是：



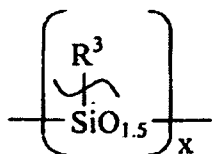
可選擇  $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、及  $R^{14}$  的特定比例及結構，以提供適於光微影圖案化製程的材料。

在一具體實施例中，此正色調可圖案化低 k 材料具體實施例之聚合物摻合物的第二聚合物可包含一個單體的聚合物或包括至少兩個單體的共聚物，及其中共聚物的單體係選自：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、倍半矽氧烷、烷基三烷氧矽烷、四烷氧矽烷、不飽和烷基取代的倍半矽氧烷、不飽和烷基取代的矽氧烷、不飽和烷基取代的矽烷、不飽和烷基取代的碳矽烷、不飽和烷基取代的氧碳矽烷、碳矽烷取代的倍半矽氧烷、碳矽烷取代的矽氧烷、碳矽烷取代的矽烷、碳矽烷取代的碳矽烷、碳矽烷取代的氧碳矽烷、氧碳矽烷取代的倍半矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽氧烷、氧碳矽烷取代的矽烷、氧碳矽烷取代的碳矽烷、及氧碳矽烷取代的氧碳矽烷。在一具體實施例中，聚合物摻合物的第二聚合物可包含至少兩個單體的共聚物，單體選自：矽氧烷、矽烷、倍半矽氧烷、碳矽烷、或氧碳矽烷部分。在本發明之一具體實施例中，聚合物摻合物的第二聚合物可包含選自烷基三烷氧矽

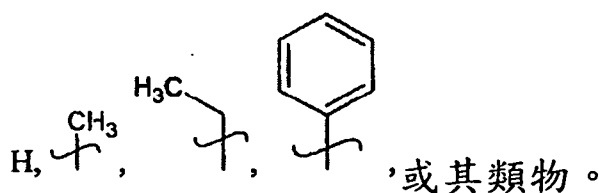


烷及/或四烷氧矽烷之至少兩個單體的共聚物。共聚物中烷基三烷氧矽烷單體的莫耳比介於 0 至 100%。共聚物的重量平均分子量介於 100-5,000,000 g/mol，較佳是 500-50,000 g/mol。較佳共聚物得自至少兩個單體選自：甲基三甲氧矽烷、甲基三乙氧矽烷、乙基三甲氧矽烷、或乙基三乙氧矽烷，作為烷基三烷氧矽烷單體；及四-甲氧矽烷或四-乙氧矽烷，作為四烷氧矽烷單體。

在另一具體實施例中，在正色調可圖案化低 k 材料之聚合物摻合物中的第二聚合物是具有以下結構式的聚合物：



其中  $R^3$  可以是具有至少一個碳原子的碳官能基，及其中下標  $x$  代表重複單位的數目且可以是大大於零的整數。下標  $x$  可以在 4 至 50,000 的範圍中，諸如從 10 至 1,000。 $R^3$  可包含例如烷基、環烷基、芳基、或其組合。 $R^3$  的範例包括：



在一具體實施例中，第二倍半矽氧烷聚合物可以是聚甲基倍半矽氧烷或共聚物，其中  $R^3$  是甲基，及  $x$  是介於 4 至 1,000 的整數。在另一具體實施例中， $x$  可大大於 1,000。第二倍半矽氧烷聚合物亦可包含具有以下的共聚物：矽氧烷、矽烷、碳矽烷、氧碳矽烷、烷基三烷氧矽烷、或四烷氧矽烷。第二倍半矽氧烷聚合物或共聚物結構可以是籠式、直鏈、支

鏈、或其組合。本發明的倍半矽氧烷聚合物可包含端基，其包含矽醇、鹵矽烷、乙醯氧矽烷、矽烷胺、烷氧矽烷、及其組合，其在存在酸(諸如由光酸產生劑在暴露於輻射下所產生的酸)的情況下，可進行縮合反應，繼而進行熱烘烤。第二聚合物的聚合物分子可與第一聚合物或共聚物的分子、共聚物的第二聚合物、或其組合進行化學交聯。在本發明之一具體實施例中，第二倍半矽氧烷可以是含有矽醇端基的倍半矽氧烷聚合物或共聚物 LKD 2021、LKD-2056 或 LKD 2064 (JSR Corporation 的產品)。

聚合物摻合物中的倍半矽氧烷聚合物或共聚物可具有重量平均分子量在 400 至 500,000 g/mol 的範圍中，諸如介於 1,500 至 10,000 g/mol。

正色調可圖案化低 k 材料的其他成分包括光酸產生劑、鑄溶劑及鹼添加劑。這些成分及其組成為熟習本技術者所熟知，且類似於上述負色調可圖案化低 k 材料中的成分及組成。

本申請案中使用的用語「光敏/酸敏」代表以下可成像官能基：在出現光酸產生劑暴露於輻射時所產生之酸的情況下，進行化學反應。所使用的酸敏可成像官能基可包括酸敏正色調官能基或酸敏負色調官能基。負色調酸敏官能基是造成交聯反應的官能基，使不溶於顯影劑的曝光區域在顯影後形成負色調凸紋影像。正色調酸敏官能基為酸敏保護基團，使溶於顯影劑的曝光區域在顯影後形成正色調凸紋影像。因此，可用標準微影工具組圖案化可圖案化低 k 材料。

上述可圖案化低 k 材料在圖案化期間用作光阻；其可以是正色調或負色調，及對 G 線、I 線、DUV (248 nm、193 nm、157 nm、126 nm、及 EUV (13.4  $\mu\text{m}$ )、電子束、或離子束敏感。此用光透過遮罩曝光的圖案化可按乾燥模式或浸沒模式進行，在浸沒模式中，在可圖案化低 k 及曝光工具的透鏡之間，注入折射率大於空氣的液體。可圖案化低 k 材料的圖案化可以單一曝光或多於一次的曝光完成，以形成所要的圖案。

在一較佳具體實施例中，使用正色調可圖案化低 k 材料 18 進行介層圖案化。正色調或負色調可圖案化低 k 材料 18 均可用於線路圖案化。

參考圖 3，曝光第一可圖案化低 k 材料 18 的圖案，以形成所要電路的潛像。可能需要選擇性曝光後烘烤以進行光化學反應。執行烘烤步驟時，以 60°至 200°C 的溫度進行，80°至 140°C 的烘烤溫度尤佳。烘烤步驟的持續時間有所不同，且對於本發明的實施並非關鍵。在曝光及曝光後烘烤後，用適當顯影劑將潛像顯影為凸紋影像，顯影劑通常是水性鹼溶液，諸如 0.26N 氫氧化四甲銨(TMAH)溶液。

圖案式曝光製程可以各種方式完成，包括例如透過遮罩利用具有以下曝光光源的微影步進機或掃描器：G 線、I 線 (365 nm)、DUV(248 nm、193 nm、157 nm、126 nm)、極短 UV(13.4 nm)、或電子束、離子束。曝光製程可按乾燥模式或浸沒模式執行。圖案式曝光製程亦包括例如用光、電子束、離子束、及掃描探針微影直寫而不使用遮罩。可使用的

其他圖案化技術包括接觸印刷技術，諸如奈米壓印微影、壓紋、微接觸印刷、複製成形、微轉印成形、毛細管微成形及溶劑輔助微成形、熱輔助壓紋、噴墨印刷等。

明確地說，圖 3 圖解在可圖案化低 k 材料薄膜 18 內形成第一內連線圖案 20 後所形成的結構。第一內連線圖案 20 可包括至少一介層開口(如圖所示及為較佳)或至少一線路開口(未顯示，及在本發明方法此階段，比形成介層開口較為不佳)。如所示，第一內連線圖案使階梯組成頂蓋層 14 的表面露出。

在形成第一內連線圖案後，通常(但未必總是)固化可圖案化低 k 材料 18，以形成固化低 k 材料 18' (見圖 3)。當第一可圖案化低 k 材料為負色調時，固化為選擇性的，但在第一可圖案化低 k 材料為正色調材料時，則需要固化。利用熱固化、電子束固化、紫外光(UV)固化、離子束固化、電漿固化、微波固化或其組合執行固化。每一固化製程的條件為熟習本技術者所熟知，及只要可將圖案化低 k 材料轉換為低 k 薄膜及維持圖案保真度，即可選擇任何條件。

在另一具體實施例中，利用熱固化及紫外光(UV)固化的組合執行輻射固化步驟，其中紫外光(UV)的波長為 50 至 300 nm，及紫外光(UV)固化的光源為 UV 燈、準分子(激態錯合體)雷射或其組合。

準分子雷射可從選自由  $Ar_2^*$ 、 $Kr_2^*$ 、 $F_2$ 、 $Xe_2^*$ 、 $ArF$ 、 $KrF$ 、 $XeBr$ 、 $XeCl$ 、 $XeF$ 、 $CaF_2$ 、 $KrCl$  及  $Cl_2$  組成之群組的

準分子中至少一者產生，其中準分子雷射的波長介於 50 至 300 nm。另外，可用透鏡或其他為熟習本技術者所熟知的光學擴散裝置，增強及/或擴散紫外光(UV)固化的光。

在一具體實施例中，此圖案化後固化為組合的 UV/熱固化。此組合的 UV/熱固化在真空或惰性蒙氣(諸如 N<sub>2</sub>、He、Ar)下的 UV/熱固化模組上執行。通常，UV/熱固化溫度為 100°C 至 500°C，以 300°C 至 450°C 的固化溫度較為常見。UV/熱固化的持續時間為 0.5 分鐘至 30 分鐘，以 1 至 10 分鐘的持續時間較為常見。UV 固化模組經設計具有極低的氧含量，以免形成的介電材料降解。如果執行此圖案化後固化，則可使用與圖案化步驟的不同或相同工具群組。

在圖案化及視情況固化第一可圖案化低 k 材料 18 後，形成第二可圖案化低 k 材料 22，以提供圖 4 所示的結構。第二可圖案化低 k 材料 22 可包含與第一可圖案化低 k 材料 18 相同或不同的材料。按照一般的說法，第一可圖案化低 k 材料 18 之上述配方的性質、組成、及方法在此各可用於第二可圖案化低 k 材料 22。上述第一可圖案化低 k 材料 18 的沉積製程及厚度在此各亦可用於第二可圖案化低 k 材料 22。通常，及在所示具體實施例中，第一可圖案化低 k 材料 18 或第二低 k 材料 22 為負色調或正色調材料。

現在參考圖 5，圖案化第二可圖案化低 k 材料 22，以包括第二內連線圖案 24。利用圖案化第一可圖案化低 k 介電材料 18 所使用的相同基本處理設備、步驟及條件，執行第二可圖案化低 k 介電材料 22 的圖案化。在所示具體實施例

中，第二內連線圖案 24 通常是線路(溝渠)。亦恢復在第一可圖案化低 k 材料內形成及其後在形成第二可圖案化低 k 材料時填充的介層圖案。當第一內連線圖案是線路時，第二內連線圖案 24 亦可以是介層。

在圖案化第二可圖案化低 k 材料 22 後，使結構固化，以提供圖 6 所示的結構。在圖 6，參考數字 22' 代表固化的第二低 k 材料。如同第一固化低 k 材料 18'，固化第二低 k 材料 22' 具有通常小於 4.3 的相對介電常數。若先前未固化，此固化步驟亦將第一可圖案化低 k 材料 18 固化成一固化低 k 材料 18'。上述第一可圖案化低 k 材料 18 的固化方法、設備及程序在此各可用於第二可圖案化低 k 材料 22。

仍然參考圖 6，執行蝕刻穿過階梯組成頂蓋層 14 的蝕刻步驟。「開啟」階梯組成頂蓋層 14 的蝕刻步驟包括任何蝕刻製程，諸如反應性離子蝕刻或氣體團簇離子束蝕刻。

擴散障壁層(襯墊)(未顯示)可包含 Ta、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、Ti、TiN、Ru、RuTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、RuTa<sub>2</sub>、W、WN 或任何其他可用作障壁的材料以免導電材料從中擴散，其通常係利用沉積製程，諸如原子層沉積(ALD)、化學氣相沉積(CVD)、電漿增強化學氣相沉積(PECVD)、物理氣相沉積(PVD)、濺鍍、化學溶液沉積、或電鍍，形成於第一及第二內連線圖案中。在一些具體實施例(未顯示)中，擴散障壁襯墊可包含層的組合。擴散障壁襯墊的厚度可根據實際所使用沉積製程的方式以及使用的層材料及數量而變化。通常，擴散障壁襯墊具有厚度介於 4 至 40 nm，而厚度介於 7 至 20 nm 更為常見。

繼形成擴散障壁層(襯墊)後，用導電材料 26 填充第一及第二內連線圖案的其餘區域，以形成導電特徵。形成導電特徵時使用的導電材料 26 包括例如：polySi、導電金屬、包含至少一個導電金屬的合金、導電金屬矽化物、導電奈米管或奈米線、石墨烯或其組合。較佳是，形成導電特徵時所使用的導電材料 26 為導電金屬，諸如 Cu、W 或 Al，其中 Cu 或 Cu 合金(諸如 AlCu)在本發明中為極佳。利用包括但不限於 CVD、PECVD、濺鍍、化學溶液沉積或電鍍的習用沉積製程，在其餘的第一及第二內連線圖案中填充導電材料 26。較佳的填充方法是電化學電鍍。

在沉積後，可使用諸如化學機械研磨(CMP)的習用平坦化製程提供結構如下：擴散障壁層及導電材料 26 各具有大體上與固化第二低 k 材料 22'之上表面共面的上表面。在填充固化第一及第二低 k 材料中的開口及平坦化後所形成的結構如圖 7 所示。

在形成至少一個導電材料 26 及平坦化後，在固化第二低 k 材料 22'的表面上形成另一階梯組成頂蓋 14'。包括另一階梯組成頂蓋層 14'的結構如圖 7 所示。此階梯組成頂蓋 14'可利用上述方法形成，及階梯組成頂蓋 14'可包含與階梯組成頂蓋 14 的相同或不同組成。另外，階梯組成頂蓋 14'可以任何習用的介電頂蓋來取代。

在未圖解的一些具體實施例中，可利用任何習用的沉積

製程，包括例如 CVD、PECVD 及旋塗，在階梯組成(或習用的)頂蓋 14'頂部上形成阻擋遮罩。阻擋遮罩可包含標準的光阻材料，包括無機、有機及混成抗蝕劑。阻擋遮罩可另外包含至少一個抗反射塗層及/或至少一個硬遮罩層。抗反射塗層及硬遮罩層的組成可為有機、無機或有機/無機混成材料，只要其組成及層厚度的組合滿足後續氣隙的圖案化及圖案轉印需求即可。在此特定具體實施例中，圖案化階梯組成頂蓋 14'及阻擋遮罩，以在其中提供氣隙圖案。圖案化步驟包括光學微影、浸沒微影、EUV、軟微影、接觸印刷、奈米印刷、電子束、無遮罩直寫、掃描探針微影、自組裝微影及定向自組裝微影。注意，氣隙圖案的特徵大小小於在低 k 材料內的介電質間隔。圖案化步驟亦包括蝕刻，諸如反應性離子蝕刻。利用定時蝕刻製程，諸如反應性離子蝕刻，可將氣隙圖案轉印至至少第二圖案化及固化低 k 材料 22'。在將氣隙圖案轉印至第二圖案化及固化低 k 介電材料 22'後，以選擇性移除部分第二圖案化及固化低 k 介電材料 22'的第二圖案化及固化低 k 介電材料 22'形成氣隙。然後利用移除犧牲材料的習用方法，諸如反應性離子蝕刻，自結構移除其餘的阻擋遮罩，且在其餘階梯組成頂蓋 14'頂部上停止。在此具體實施例中，轉印的氣隙圖案鄰近於(但未直接鄰接)在至少圖案化及固化第二可圖案化低 k 材料中形成的導電填充區域。氣隙圖案亦可延伸至第一圖案化及固化的可圖案化低 k 材料 18'中。

在將氣隙圖案轉印至至少圖案化及固化第二低 k 材料 22'後，在物理上、在化學上或二者上改變低 k 材料直接鄰接氣隙開口的部分，以與其餘低 k 介電材料相比，具有不同的



移除率。在本申請案中，可利用化學處理、暴露於還原或氧化電漿，達成此移除率變化。此材料轉變的一個較佳具體實施例是利用等向性反應性離子蝕刻來達成。等向性離子蝕刻氣體的化學組成係選自以下至少一個： $O_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$ 、 $H_2$ 、 $NH_3$ 、 $He$ 、 $Ar$ 、烴及其類似物。接著利用蝕刻製程，諸如利用稀釋 HF 蝕刻劑的等向性蝕刻，移除低 k 介電質直接鄰接氣隙開口之此改變部分。在本發明一些具體實施例中，亦可使用超臨界流體蝕刻製程。這兩個步驟，如，改變圖案化及固化低 k 介電材料之部分的蝕刻選擇性及蝕刻，在結構內提供氣隙。氣隙可包括空氣或真空。可使用泵浦，從氣隙移除空氣，以形成真空。可在其餘另一頂蓋層 14' 頂部形成氣隙頂蓋，以密封結構中的氣隙。氣隙頂蓋包括 ARC，包括習用的無機 ARC。圖 9 圖解圖 8 在形成氣隙頂蓋 38 後的內連線結構。圖 9 亦顯示在結構頂部的氣隙頂蓋 40。

除了上述雙鑲嵌具體實施例，本發明亦考慮單鑲嵌具體實施例。單鑲嵌結構包括上述針對雙鑲嵌製程的相同基本處理步驟，除了在製程中不引入第二可圖案化低 k 介電質。

以下範例圖解本發明的一些方面。

範例 1：如以下表格的摘要，在  $400^\circ C$  下，在矽基板中沉積薄膜，高頻 RF 功率在 300-460 瓦之間變化，及壓力在 3 - 8.7 托之間變化。選擇三甲矽烷作為碳及矽源，選擇氮作為氮源，及使用 He 作為稀釋劑。

層	TMS (sccm)	NH <sub>3</sub> (sccm)	He (sccm)	壓力	功率
1	80	160	200	3	300
2	160	160	240	8.7	460
3	160	100	300	8.7	460
4	160	50	350	8.7	460
5	160	0	400	8.7	460

利用 FTIR 研究變化三甲矽烷、氮流速的效果(未顯示)。如 FTIR 光譜中所顯示，在薄膜中減少氮將在薄膜中減少 SiN 及增加 Sic、CH 及 SiH 含量。

範例 2：使用範例 1 中層 1-5 的個別條件，沉積階梯組成層。變化每個層的沉積時間，以達到最佳的薄膜厚度及特性。

雖然已經參考較佳具體實施例詳細說明本發明，但熟習本技術者應明白，可在不脫離本發明的精神及範疇下，進行上述及其他形式及細節的改變。因此，本發明的目的並不限於所說明及圖解的確切形式及細節，而應以隨附申請專利範圍的範疇為主。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 為圖解在本發明之一具體實施例中採用的初始結

構(包括位在基板表面上的階梯組成頂蓋層)的圖式(透過橫截面圖)。

圖 2 為圖 1 所示結構在直接在階梯組成頂蓋層的上表面上，形成第一可圖案化低 k 材料後的圖式(透過橫截面圖)。

圖 3 為圖 2 所示結構在第一可圖案化低 k 材料內，形成介層圖案後的圖式(透過橫截面圖)。

圖 4 為圖 3 所示結構在結構的整個表面之上，形成第二可圖案化低 k 材料後的圖式(透過橫截面圖)。

圖 5 為圖 4 所示結構在第二可圖案化低 k 材料內形成溝渠圖案且恢復在第一可圖案化低 k 材料內的介層後的圖式(透過橫截面圖)。

圖 6 為圖 5 所示結構在固化圖案化之第一及圖案化之第二可圖案化低 k 材料及開啟階梯組成頂蓋層後的圖式(透過橫截面圖)。

圖 7 為圖 6 所示結構在導電填充及平坦化後的圖式(透過橫截面圖)。

圖 8 為圖 7 所示結構在其暴露表面頂部形成另一階梯組成頂蓋層後的圖式(透過橫截面圖)。

圖 9 為圖 8 所示結構在結構內形成至少一個氣隙的進一步處理後的圖式(透過橫截面圖)。

圖 10 為可利用圖 2 所示結構及對此結構進行內連線圖案化、導電填充、及平坦化所形成的單鑲嵌結構的圖式(透過橫截面圖)。

**【主要元件符號說明】**

- 10 初始結構
- 12 基板
- 14、14' 階梯組成頂蓋層
- 14A 下方區域
- 14B 上方區域
- 14C 中間區域
- 18 第一可圖案化低 k 材料
- 18' 第一固化低 k 材料
- 20 第一內連線圖案
- 22 第二可圖案化低 k 材料
- 22' 固化的第二低 k 材料
- 24 第二內連線圖案
- 26 導電材料
- 38、40 氣隙頂蓋

## 七、申請專利範圍：

### 1. 一種內連線結構，其包含：

至少一個圖案化及固化低k材料，直接位在一圖案化階梯組成頂蓋層的一表面上，

其中該至少一個圖案化及固化低k材料及該圖案化階梯組成頂蓋層各具有嵌入其中的導電填充區域，

其中該圖案化及固化低k材料係一可圖案化組成的一固化物，該可圖案化組成包含一官能基化聚合物、共聚物、或一包括至少兩個具有一或多個光敏/酸敏可成像基團之聚合物及/或共聚物之任何組合的摻合物，及

該圖案化階梯組成頂蓋層沿著相對一下伏（underlying）基板之垂直方向具有一逐漸變化的組成，且包括一用作一障壁區域的下方區域及一具有一永久性抗反射塗層之特性的上方區域，其中該下方區域及該上方區域藉由至少一個中間區域分開，該至少一個中間區域包含出現在該下方區域及該上方區域兩者中之原子的一組合。

### 2. 如申請專利範圍第1項所述之內連線結構，另外包含至少一個氣隙（airgap）位在該至少一個圖案化及固化低k材料內，鄰近但不直接鄰接該等導電填充區域。

### 3. 如申請專利範圍第1項所述之內連線結構，其中該階梯組成頂蓋層的該下方區域包括Si及C的原子；Si及N的原子；Si及O的原子；Si、O及N的原子；Si、C及O的原子；Si、C、O及H的原子；或Si、C、N及H的原子；或Ru、Co、W及P的原子。

4. 如申請專利範圍第1項所述之內連線結構，其中該階梯組成頂蓋層具有一厚度範圍介於2 nm至200 nm。
5. 如申請專利範圍第1項所述之內連線結構，其中該上方區域包含：
  - (1) Si、C、O、N及H的原子；Si及C的原子；Si、O及C的原子；Si、C、O及H的原子；或W、Co、Ru、Ta、Ti、及Ru的原子；或
  - (2) M、C及H的原子，其中M選自以下至少一個原子：Si、Ge、B、Sn、Fe、Ta、Ti、Ni、Hf及La；或
  - (3) 一氣相沉積的M:C:H薄膜，其中M選自以下至少一個原子：Si、Ge、B、Sn、Fe、Ta、Ti、Ni、Hf及La。
6. 如申請專利範圍第5項所述之內連線結構，其中包括M、C及H的原子的該上方區域另外包含以下至少一個原子：O、N、S或F。
7. 如申請專利範圍第5項所述之內連線結構，其中包括氣相沉積的M:C:H薄膜的該上方區域另外包含X，其中是以下至少一個原子：O、N、S或F。
8. 如申請專利範圍第1項所述之內連線結構，其中該上方區域包含一聚合物具有化學式M-R<sup>A</sup>的至少一個單體單位，其中M是以下至少一個元素：Si、Ge、B、Sn、Fe、Ta、Ti、Ni、Hf及La，及R<sup>A</sup>是一發色團。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之內連線結構，其中該至少一個單體單位的 M 鍵結至一選自 C 及 H 之元素的有機配位基、一交聯成分、另一發色團及其混合物。
10. 如申請專利範圍第 8 項所述之內連線結構，另外包含另一單體單位具有化學式  $M'-R^B$ ，其中 M' 是以下至少一個元素：Si、Ge、B、Sn、Fe、Ta、Ti、Ni、Hf 及 La，及  $R^B$  是一交聯成分。
11. 如申請專利範圍第 8 項所述之內連線結構，其中 M 及 M' 鍵結至一選自 C 及 H 之元素的有機配位基、一交聯成分、另一發色團及其混合物。
12. 一種內連線結構，其包含：  
一下方圖案化及固化低 k 材料，直接位在一圖案化階梯組成頂蓋層上，及一鄰接的上方圖案化及固化低 k 材料，位在該下方圖案化及固化低 k 材料上，該下方及上方圖案化及固化低 k 材料及該圖案化頂蓋層各具有導電填充區域，其中該等圖案化及固化的上方及下方低 k 材料各是一相同或不同可圖案化組成的固化物，該可圖案化組成包含官能基化聚合物、共聚物、或一包括至少兩個具有一或多個光敏/酸敏可成像基團之聚合物及/或共聚物之任何組合的摻合物，及  
該圖案化階梯組成頂蓋層沿著相對一下伏（underlying）基板之垂直方向具有一逐漸變化的組成，且包括一用作一障壁

區域的下方區域及一具有一永久性抗反射塗層之特性的上方區域，其中該下方區域及該上方區域藉由至少一個中間區域分開，該至少一個中間區域包含出現在該下方區域及該上方區域兩者中之原子的一組合。

13. 一種製造一內連線結構的方法，其包含：

沉積一階梯組成頂蓋層於一基板的一表面上，該階梯組成頂蓋層包括一用作一障壁區域的下方區域及一具有一永久性抗反射塗層之特性的上方區域，其中該下方區域及該上方區域藉由至少一個中間區域分開，及其中該中間區域得自一第一前驅物與一第二前驅物的混合，該第一前驅物用以形成該下方區域且該第二前驅物用以形成該上方區域；

直接在該階梯組成頂蓋層的一表面上提供至少一個可圖案化低 k 材料，其中該至少一個可圖案化低 k 材料係一可圖案化組成，其包含一官能基化聚合物、共聚物、或一包括至少兩個具有一或多個光敏/酸敏可成像基團之聚合物及/或共聚物之任何組合的摻合物；

形成至少一個內連線圖案於該至少一個可圖案化低 k 材料及該階梯組成頂蓋層內，在該至少一個可圖案化低 k 材料內的該至少一個內連線圖案在未利用一另外光阻材料的情況下形成；

將該至少一圖案化的可圖案化低 k 材料固化成介電常數不超過 4.3 的固化介電材料；及

以一導電材料填充該至少一個內連線圖案。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之方法，進一步包含：



形成一堆疊，其包含在該固化介電材料頂部的另一階梯組成頂蓋層及一阻擋遮罩；

形成至少一個氣隙穿過該堆疊且進入固化介電材料中；及  
形成一氣隙頂蓋於該堆疊之該另一階梯組成頂蓋頂部。

15. 一種製造一雙鑲嵌內連線結構的方法，其包含：

沉積一階梯組成頂蓋層於一基板的一表面上，該階梯組成頂蓋層包括一用作一障壁區域的下方區域及一具有一永久性抗反射塗層之特性的上方區域，其中該下方區域及該上方區域藉由至少一個中間區域分開，及其中該中間區域得自一第一前驅物與一第二前驅物的混合，該第一前驅物用以形成該下方區域且該第二前驅物用以形成該上方區域；

直接在該階梯組成頂蓋層的一表面上提供一第一可圖案化低k材料，其中第一可圖案化低k介電材料係一可圖案化組成，其包含一官能基化聚合物、共聚物、或一包括至少兩個具有一或多個光敏/酸敏可成像基團之聚合物及/或共聚物之任何組合的摻合物；

在該第一可圖案化低k材料內形成第一內連線圖案而不用一另外的光阻；

提供一第二可圖案化低k材料於包括該第一內連線圖案之該第一圖案化低k材料的頂部上，該第二可圖案化低k材料具有一與該第一可圖案化低k材料相同或不同的組成；

在該第二可圖案化低k材料內形成第二內連線圖案而不用一另外的光阻；

固化至少該第二圖案化的可圖案化低k材料；

開啟該階梯組成頂蓋層的曝光部分；及

以一導電材料填充該第一及第二內連線圖案及在該階梯組成頂蓋層內的該開口。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述之方法，另外包含：

形成一堆疊，其包含位在該固化第二可圖案化低 k 材料頂部的另一階梯組成頂蓋及一阻擋遮罩；

形成至少一個氣隙穿過該堆疊且進入至少該固化第二可圖案化低 k 材料；及

形成一氣隙頂蓋於該堆疊之該另一階梯組成頂蓋頂部。

八、圖式：

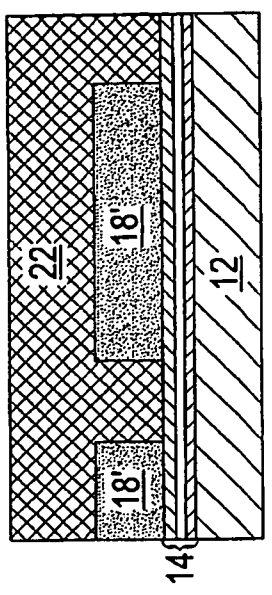


圖4

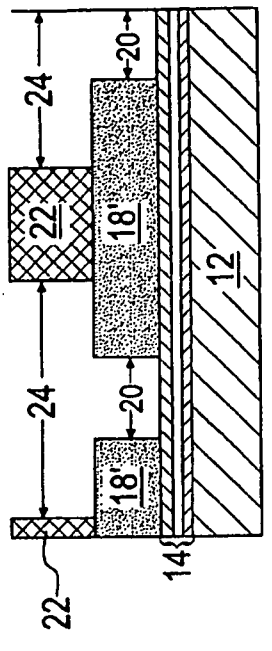


圖5

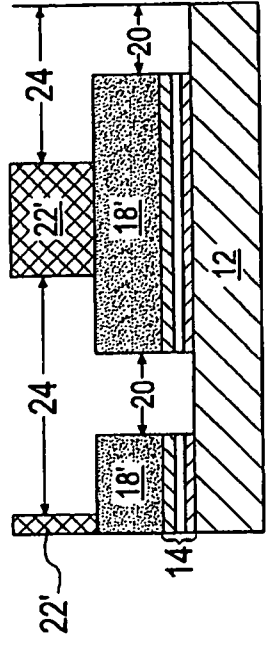


圖6

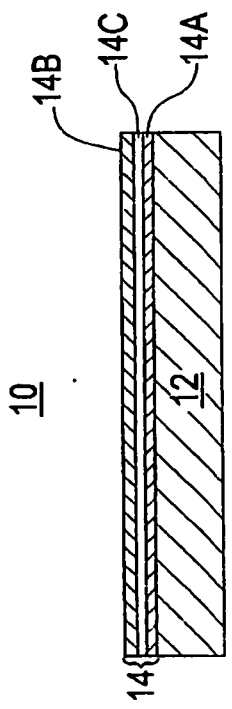


圖1

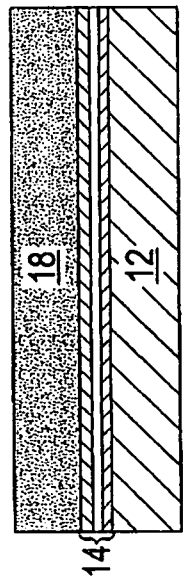


圖2

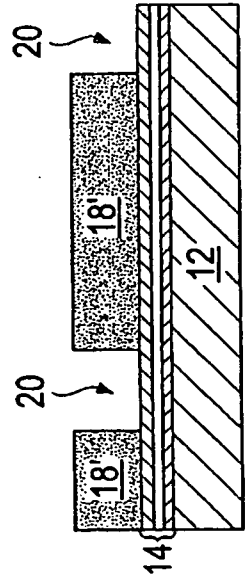


圖3

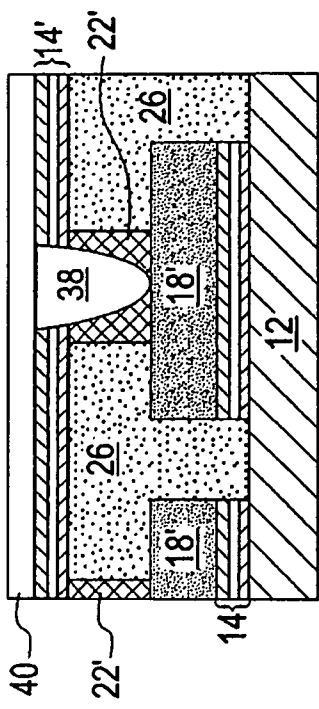


圖 8

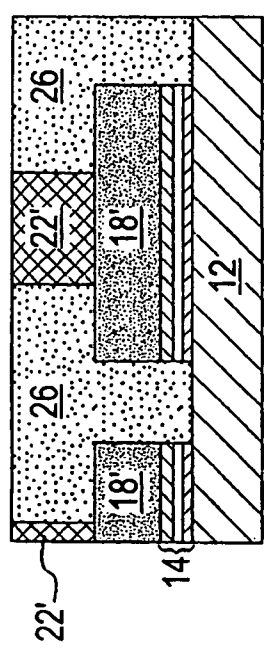


圖 7

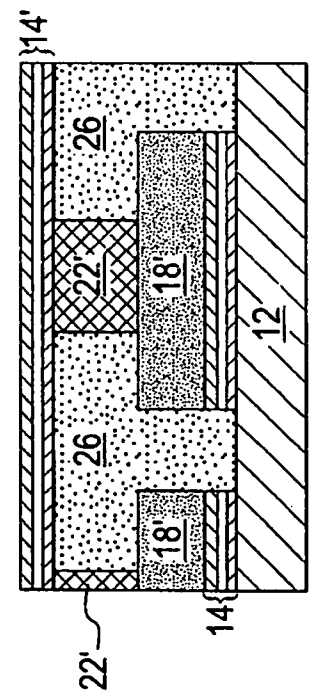


圖 8

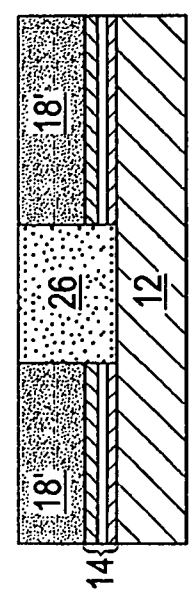


圖 10