



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104428716 B

(45)授权公告日 2019.06.14

(21)申请号 201380035822.7

(22)申请日 2013.07.01

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104428716 A

(43)申请公布日 2015.03.18

(30)优先权数据  
61/669,686 2012.07.10 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.01.05

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/IB2013/055392 2013.07.01

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/009847 EN 2014.01.16

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司  
地址 德国路德维希港

(72)发明人 A·克里普 A·洪丘克 G·奥特  
C·比特纳

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

代理人 张振军 刘金辉

(51)Int.Cl.  
G03F 7/32(2006.01)  
C11D 1/40(2006.01)

(56)对比文件  
JP 2009237169 A, 2009.10.15,  
CN 101766973 A, 2010.07.07,  
JP 2005508400 A, 2005.03.31,  
CN 101236357 A, 2008.08.06,  
审查员 郜珺珩

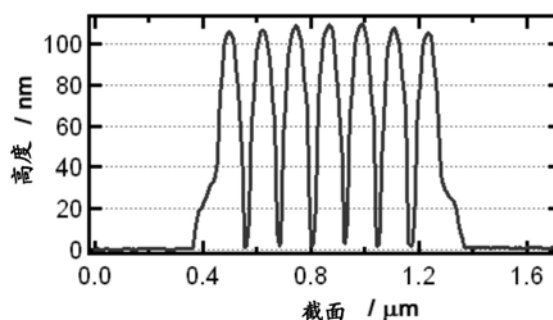
权利要求书3页 说明书13页 附图2页

## (54)发明名称

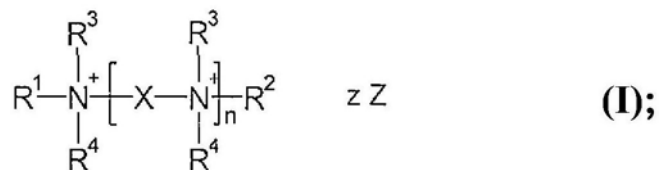
用于抗图案崩坏处理的包含双子型添加剂的组合物

## (57)摘要

本发明提供了双子型添加剂在用于半导体基材或光刻法掩模处理的组合物中的用途。所述组合物可用于制备集成电路器件、光学器件、微机械和精密机械器件,尤其是光致抗蚀剂显影和蚀刻后移除残余物以避免图案崩坏的工艺中。



1.一种通式I的双子型添加剂在用于光致抗蚀剂显影之后的半导体基材的减少缺陷冲洗的水性组合物中的用途：



其中

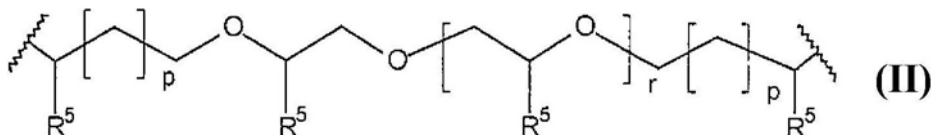
X为二价基团,对于各重复单元1-n,其独立地选自:

(a) 直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>链烷二基,其可任选被取代且其可任选间隔有至多5个选自O和N的杂原子,

(b) C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>环烷二基,其可任选被取代且其可任选间隔有至多5个选自O和N的杂原子,

(c) 式-X<sup>1</sup>-A-X<sup>2</sup>-的C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>有机基团,其中X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>直链或支化链烷二基且A选自C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>芳族结构部分或C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>环烷二基,其H原子可任选被取代且其C原子可任选间隔有至多5个选自O和N的杂原子,

(d) 式II的聚氧亚烷基双基:



其中p为0或1,r为1-100的整数,且R<sup>5</sup>选自H或直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基;

R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>为单价基团,其独立地选自H、直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>环烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>烷基芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳基烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>羟基烷基或C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>氧亚烷基均聚物或共聚物,其均可任选进一步被取代;

R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>为(a)单价基团,其独立地选自直链或支化C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>羟基烷基和C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>氧亚烷基均聚物或共聚物,其均可任选被取代,或(b)成对R<sup>3</sup>-R<sup>4</sup>和相邻R<sup>4</sup>-R<sup>4</sup>和R<sup>3</sup>-R<sup>3</sup>可任选一起形成二价基团X,或(c)通过支化成为分子的延伸部分Q,或(d)如果n等于或大于2,则R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、或R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>也可为氢原子;或(e)选自式VI



其中

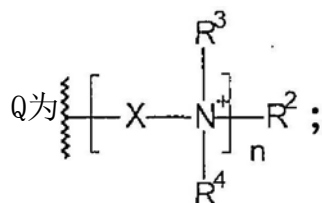
X<sup>5</sup>选自化学键或直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷二基,

R<sup>5</sup> 选自OH、H或直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基,

R<sup>6</sup>选自H或直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基芳基或C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>芳基烷基，

R<sup>7</sup>选自H或直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基:

n为1-5的整数,或如果X、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>中的至少一个包含C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>聚氧亚烷基,则n还可为6-10000的整数,且条件是,如果存在至少一个Q,则n包括支链Q的所有重复单元;



$z$  为整数, 其经选择以使整个表面活性剂不带电;

$Z$  为抗衡离子。

2. 根据权利要求1的用途, 其中  $X$  选自未被取代的直链或支化  $C_3$ - $C_{12}$  链烷二基。

3. 根据权利要求1的用途, 其中  $X$  选自丁烷-1, 6-二基、己烷-1, 6-二基或辛烷-1, 8-二基。

4. 根据权利要求1的用途, 其中  $X$  选自式  $X^3$ - $O$ - $X^4$ , 其中  $X^3$  和  $X^4$  为直链或支化  $C_1$ - $C_9$  链烷二基。

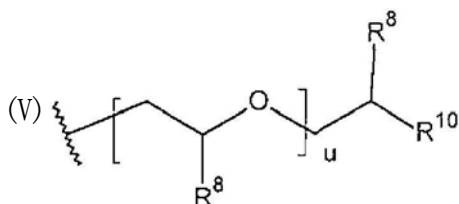
5. 根据权利要求1的用途, 其中  $X^1$  和  $X^2$  独立地选自甲烷二基、乙烷二基、丙烷二基和丁烷二基且  $A$  选自苯和蒽。

6. 根据权利要求1-5中任一项的用途, 其中  $R^1$  和  $R^2$  独立地选自  $C_1$ - $C_{12}$  链烷二基。

7. 根据权利要求1-5中任一项的用途, 其中  $R^1$  选自  $H$  且  $R^2$  独立地选自  $H$ 、直链或支化  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_5$ - $C_{20}$  环烷基、 $C_5$ - $C_{20}$  芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  烷基芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  羟基烷基或  $C_2$ - $C_4$  氧亚烷基均聚物或共聚物, 其均可任选进一步被取代。

8. 根据权利要求1-5中任一项的用途, 其中  $R^7$  选自甲基或叔丁基。

9. 根据权利要求1-5中任一项的用途, 其中  $R^3$  和  $R^4$  选自式  $V$



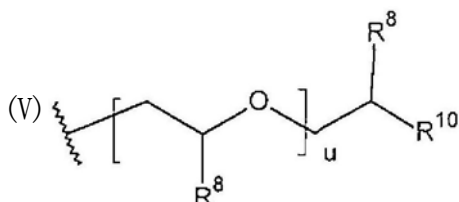
其中

$u$  为 0-100 的整数;

对于各重复单元  $u$  而言,  $R^8$  独立地选自  $H$  或直链或支化  $C_1$ - $C_2$  烷基, 和

$R^{10}$  选自羟基 ( $-OH$ )、羧基 ( $-CO-OH$  或其盐)、胺 ( $-NH_2$ )、酰胺 ( $-CO-NH_2$ )、磺酰胺 ( $-SO_2-NH_2$ )、磺酸根 ( $-SO_2OH$  或其盐)、硫酸根 ( $-OSO_2OH$  或其盐)、膦酸根 ( $-PO(OH)_2$  或其盐) 或磷酸根 ( $-O-PO(OH)_2$  或其盐)。

10. 根据权利要求6的用途, 其中  $R^3$  和  $R^4$  选自式  $V$



其中

$u$  为 0-100 的整数;

对于各重复单元  $u$  而言,  $R^8$  独立地选自  $H$  或直链或支化  $C_1$ - $C_2$  烷基, 和

R<sup>10</sup>选自羟基(-OH)、羧基(-CO-OH或其盐)、胺(-NH<sub>2</sub>)、酰胺(-CO-NH<sub>2</sub>)、磺酰胺(-SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)、磺酸根(-SO<sub>2</sub>OH或其盐)、硫酸根(-OSO<sub>2</sub>OH或其盐)、膦酸根(-P(O)(OH)<sub>2</sub>或其盐)或磷酸根(-O-P(O)(OH)<sub>2</sub>或其盐)。

11. 根据权利要求1-5中任一项的用途,其中该半导体基材包含含30nm或30nm以下孔隙的结构。

12. 根据权利要求1-5中任一项的用途,其中所述用途用于清洁半导体基材。

13. 一种制备集成电路器件、光学器件、微机械和精密机械器件的方法,该方法包括以下步骤:

(a) 提供基材,

(b) 为该基材提供光致抗蚀剂层,

(c) 在有或无浸渍液体的情况下使该光致抗蚀剂层经由掩模曝露于光化辐射,

(d) 使该基材与用于使该光致抗蚀剂显影的显影组合物接触至少一次以获得线间距尺寸为32nm或更低且纵横比>2的图案,

(e) 使该基材与水性清洁组合物接触至少一次,

其中步骤(e)的该清洁组合物包含如权利要求1-10中任一项所定义的式I的双子型添加剂。

14. 根据权利要求13的方法,其中图案化材料层选自图案化经显影的光致抗蚀剂层、图案化阻隔材料层、图案化多堆栈材料层和图案化介电材料层。

15. 根据权利要求14的方法,其中图案化材料层的线间距尺寸为32nm或更低,且对于图案化阻隔材料层、图案化多堆栈材料层或图案化介电材料层而言纵横比大于10或对于图案化经显影的光致抗蚀剂层而言纵横比大于2。

16. 根据权利要求13的方法,其中组合物含有以溶液的全部重量计为0.0005-1重量%的双子型添加剂。

17. 根据权利要求13-16中任一项的方法,其中基材通过包括以下步骤的光刻法工艺提供:

(i) 提供具有浸渍光致抗蚀剂、EUV光致抗蚀剂或电子束光致抗蚀剂层的基材;

(ii) 在有或无浸渍液体的情况下使该光致抗蚀剂层经由掩模曝露于光化辐射,

(iii) 用显影剂溶液使该经曝露光致抗蚀剂层显影以获得线间距尺寸为32nm或更低且纵横比>2的图案;

(iv) 将化学冲洗溶液施加于该经显影图案化光致抗蚀剂层上;和

(v) 在施加该化学冲洗溶液之后旋转干燥半导体基材;

其中以下至少一种为包含双子型添加剂的水溶液:浸渍液体和化学冲洗溶液。

18. 根据权利要求13-16中任一项的方法,其中所述方法用于防止图案崩坏、用于降低线边缘粗糙度、用于防止和移除水印缺陷和通过移除粒子减少缺陷。

19. 根据权利要求13-16中任一项的方法,其特征在于集成电路器件包括具有大规模集成电路(LSI)、极大规模集成电路(VLSI)或超大规模集成电路(ULSI)的集成电路。

## 用于抗图案崩坏处理的包含双子型添加剂的组合物

[0001] 本发明涉及一种组合物,所述组合物可用于制备集成电路器件、光学器件、微机械和精密机械器件,尤其是光致抗蚀剂显影和蚀刻后移除残余物以避免抗图案崩坏的工艺中。

### 背景技术

[0002] 在具有LSI、VLSI和ULSI的IC的制备过程中,通过光刻技术产生图案化材料层,如图案化光致抗蚀剂层、含有氮化钛、钽或氮化钽或由其组成的图案化阻隔材料层、含有例如交替多晶硅和二氧化硅层的堆栈或由其组成的图案化多堆栈材料层,和含有二氧化硅或低k或超低k介电材料或由其组成的图案化介电材料层。现今,这类图案化材料层包含具有高纵横比的尺寸甚至低于22nm的结构。

[0003] 光刻法为一种使掩模上的图案投射于例如半导体晶片的基材上的方法。半导体光刻法典型地包括以下步骤:将光致抗蚀剂层施加于半导体基材的上表面上且使该光致抗蚀剂经由掩模暴露于光化辐射,尤其是波长为例如193nm的UV辐射。为使193nm光刻法延伸至22nm和15nm技术节点,已开发浸渍光刻法作为一种分辨率增强技术。在该技术中,光学系统的末级透镜与光致抗蚀剂表面之间的间隙由折射率大于1的液体介质替换,例如对于193nm的波长折射率为1.44的超纯水。然而,为避免浸渍、水吸收和图案退化,必须使用阻隔涂层或防水光致抗蚀剂。然而,这些措施增加了制备过程的复杂性且因此为不利的。

[0004] 除193nm浸渍光刻之外,认为具有显著较短波长的其他照明技术为满足进一步按比例收缩20nm节点和低于20nm节点的待印刷特征尺寸的需要技术方案。除电子束曝光之外,波长约为13.5nm的远紫外线(EUV)光刻似乎为将来最有前景替换浸渍光刻的候选方案。在曝光之后,后续工艺流程相当类似于浸渍和EUV光刻。

[0005] 通常进行任选存在的曝光后烘烤(PEB)以使所曝光的光致抗蚀剂聚合物裂解。接着将包括裂解聚合物光致抗蚀剂的基材转移至显影室中以移除经曝光光致抗蚀剂,其可溶于水性显影组合物中。典型地,这类显影组合物包含四烷基氢氧化铵,例如但不限于四甲基氢氧化铵(TMAH),其呈泥浆形式施加于抗蚀剂表面以显影经曝光光致抗蚀剂。接着对该基材施用去离子水冲洗以移除溶解的光致抗蚀剂聚合物。接着将基材送至旋转干燥工艺。之后,基材可转移至下一工艺步骤,其可包括硬烘烤工艺以自光致抗蚀剂表面移除任何水分。

[0006] 然而,不考虑曝光技术,小图案的湿式化学处理涉及多个问题。随着技术进步和尺寸要求变得越来越严格,要求光致抗蚀剂图案包括基材上的相对薄且高的光致抗蚀剂结构或特征,即特征具有高纵横比。这些结构可遭受弯曲和/或崩坏(所谓图案崩坏),在旋转干燥工艺期间尤其如此,此归因于由化学冲洗和旋转干燥工艺所剩余的且位于相邻光致抗蚀剂特征之间的冲洗液体去离子水的液体或溶液的过度毛细管力。小特征之间由毛细管力所引起的最大计算应力 $\sigma$ 可根据Namatsu等人,Appl.Phys.Lett.66(20),1995如下进行描述:

$$[0007] \quad \sigma = \frac{6 \cdot \gamma \cos \theta}{D} \left( \frac{H}{W} \right)^2$$

[0008] 其中 $\gamma$ 为流体的表面张力, $\theta$ 为流体在特征材料表面上的接触角,D为特征之间的

距离,  $H$  为特征的高度, 且  $W$  为特征的宽度。

[0009] 为降低最大应力, 一般存在以下途径:

[0010] (a) 降低流体的表面张力  $\gamma$ ,

[0011] (b) 降低流体在特征材料表面上的接触角。

[0012] 在另一途径中, 对于降低浸渍光刻的最大应力  $\sigma$  可包括使用具有改性聚合物的光致抗蚀剂使其更具疏水性。然而, 该技术方案可降低显影溶液的可湿性。

[0013] 常规光刻法工艺的另一问题为归因于抗蚀剂和光学分辨率限度的线边缘粗糙度 (LER) 和线宽粗糙度 (LWR)。LER 包括与特征的理想形式的水平和垂直偏差。尤其当关键尺寸收缩时, 在 IC 器件的制备过程中 LER 和 LWR 更成问题且可致使产量损失。

[0014] 由于尺寸收缩, 移除粒子以实现缺陷减少也变为关键因素。这不仅适用于在光学器件、微机械和精密机械器件制备期间产生的光致抗蚀剂图案, 而且适用于其他图案化材料层。

[0015] 常规光刻法工艺的另一问题为存在水印缺陷。当去离子水或冲洗液体不能从光致抗蚀剂的疏水性表面旋出时, 水印可形成于光致抗蚀剂上。光致抗蚀剂可为疏水性的, 尤其在经分离或非致密图案化区域中。水印对于产量和 IC 器件性能具有有害影响。

[0016] 然而, 除上文所述的冲洗/清洁步骤之外, 光致抗蚀剂显影步骤中光致抗蚀剂的膨胀也可增加图案崩坏的风险且因此应避免。

[0017] EP 1 553 454 A2 公开了十六烷基甲基氯化铵、十八烷基甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、二(十八烷基)二甲基氯化铵、十八烷基二甲基苄基氯化铵、十二烷基甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、苄基甲基氯化铵、苄基三甲基氯化铵和苯扎氯化铵 (benzalkonium chloride) 用作冲洗组合物中的阳离子表面活性剂的用途, 这类冲洗组合物用于线间距尺寸为 90nm 的图案。

[0018] US 6670107 B2 公开了一种减少包含浓度小于或等于临界胶束浓度的阳离子和非离子表面活性剂的电子器件中的缺陷的方法。US 2010/0248164 A1 公开了一种由阴离子表面活性剂、胺和水组成的防止图案崩坏的冲洗溶液。

[0019] 专利申请 US 2000/53172 A1 公开了炔系二醇型表面活性剂溶液通过使光致抗蚀剂表面具有亲水性, 因此改进冲洗或溶液的可湿性而防止图案崩坏。

[0020] 总之, 图案崩坏一般可由以下引起:

[0021] A. 在显影阶段光致抗蚀剂的膨胀,

[0022] B. 在冲洗结束时, 液体旋出期间, 冲洗/清洁组合物的毛细管作用,

[0023] C. 图案化结构与下层的不良粘合,

[0024] D. 导致结构膨胀和变弱的材料不相容性。

[0025] 本发明主要处理编目 A 和 B 的问题, 即通过在光致抗蚀剂显影之后使用使缺陷减少的冲洗防止光致抗蚀剂膨胀和防止图案崩坏。

[0026] 因此, 本发明的目的为提供一种制备节点为 50nm 和更低, 尤其节点为 32nm 和更低, 特别是节点为 22nm 和更低的集成电路的方法, 该方法不再显示现有技术制备方法的缺点。

[0027] 具体而言, 本发明化合物应允许

[0028] 对光致抗蚀剂层进行浸渍光刻法,

[0029] 光致抗蚀剂层经由掩模曝露于光化辐射而发生显影,

[0030] 对图案化材料层进行化学冲洗

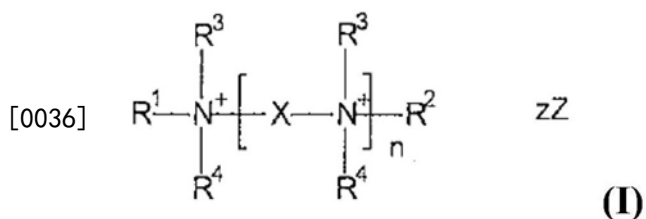
[0031] 该图案化材料层包含具有高纵横比和50nm和更低,尤其是32nm和更低,尤其是22nm和更低的线间距尺寸的图案,而不会导致图案崩坏、LER、LWR和水印缺陷增加。

[0032] 本发明组分应允许通过使经显影光致抗蚀剂图案的表面粗糙度平滑而使得LER和LWR显著降低。也应允许有效防止和/或移除图案化材料层,尤其但不限于光致抗蚀剂图案上的水印缺陷。此外,应允许有效移除粒子以实现图案化材料层上的显著缺陷减少。

[0033] 本发明组分也应允许光致抗蚀剂膨胀显著降低。

[0034] 发明简述

[0035] 本发明的第一实施方案为通式I的双子型添加剂在用于半导体基材处理的组合物中的用途:



[0037] 其中:

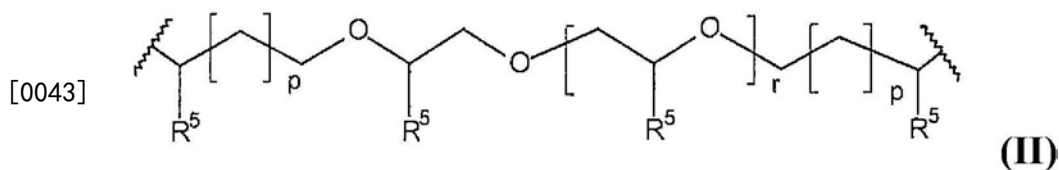
[0038] X为二价基团,对于各重复单元1-n,其独立地选自

[0039] (a) 直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>链烷二基,其可任选被取代且其可任选间隔有至多5个选自O和N的杂原子,

[0040] (b) C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>环烷二基,其可任选被取代且其可任选间隔有至多5个选自O和N的杂原子,

[0041] (c) 式-X<sup>1</sup>-A-X<sup>2</sup>-的C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>有机基团,其中X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>直链或支化链烷二基且A选自C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>芳族结构部分或C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>环烷二基,其H原子可任选被取代且其C原子可任选间隔有至多5个选自O和N的杂原子,

[0042] (d) 式II的聚氧亚烷基双基:



[0044] 其中p为0或1,r为1-100的整数;R<sup>5</sup>选自H和直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基;

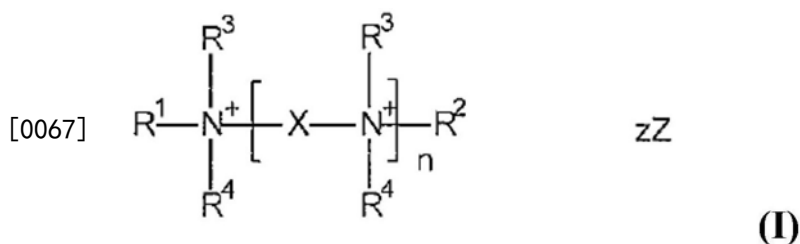
[0045] R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>为单价基团,其独立地选自H、直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>环烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>烷基芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳基烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>羟基烷基或C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>氧亚烷基均聚物或共聚物,其均可任选进一步被取代;

[0046] R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>为单价基团,其独立地选自直链或支化C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>羟基烷基和C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>氧亚烷基均聚物或共聚物,其均可任选被取代,且其中成对R<sup>3</sup>-R<sup>4</sup>和相邻R<sup>4</sup>-R<sup>4</sup>和R<sup>3</sup>-R<sup>3</sup>可任选一起形成如上文所定义的二价基团X,且也可通过支化成为分子的延伸部分Q,且如果n等于或大于2,则R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、或R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>也可作为氢原子;

[0047] n为1-5的整数,或如果X、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>中的至少一个包含C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>聚氧亚烷基,则n可为1-10000的整数,且条件是,如果存在至少一个Q,则n包括支链Q的所有重复单元;



[0066] 通式I的双子型表面活性剂



[0068] 可有利地用于制备欲具备纳米尺寸的图案化结构的IC器件以及其他器件的工艺中。双子型添加剂尤其可用于光刻法工艺期间的光致抗蚀剂组合物以及清洁或冲洗组合物中以图案化半导体基材。术语冲洗和清洁同义使用于光致抗蚀剂步骤后的使缺陷减少的冲洗步骤。

[0069] 用于制备IC器件、光学器件、微机械和精密机械器件的任何常规和已知基材均可用于本发明的工艺中。基材优选为半导体基材，更优选为包括硅-镓晶片的硅晶片，这类晶片常用于制备IC器件，尤其包含具有LSI、VLSI和ULSI的IC的IC器件。

[0070] 该组合物尤其适用于处理具有线间距尺寸为50nm和更低，尤其是32nm和更低且尤其22nm和更低的图案化材料层（即技术节点小于22nm的图案化材料层）的基材。这类图案化材料层优选具有高于2，优选高于10、甚至更优选高于50的纵横比。具体而言，当图案化材料层包含光致抗蚀剂结构或由其组成时，纵横比高于2，且当其包含非光致抗蚀剂结构或由其组成时，纵横比高于10。纵横比最优选在至多75的范围内，例如对于15nm闪存器件。

[0071] 本发明组合物可施加于任何图案化材料的基材，只要结构由于其几何形状而趋于崩坏。

[0072] 举例而言，图案化材料层可为

[0073] (a) 已曝露于辐射且用显影剂溶液显影的光致抗蚀剂层，

[0074] (b) 含有钪、氮化钛、钽或氮化钽或由其组成的图案化阻隔材料层，

[0075] (c) 含有选自硅、多晶硅、二氧化硅、低k和超低k材料、高k材料、除硅和多晶硅外的半导体和金属的至少两种不同材料的层或由其组成的图案化多堆栈材料层；和

[0076] (d) 含有二氧化硅或低k或超低k介电材料或由其组成的图案化介电材料层。

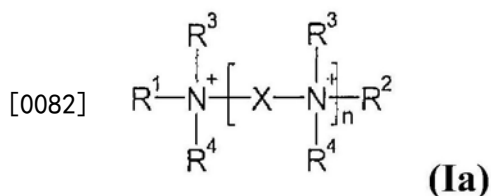
[0077] 包含双子型添加剂的清洁/冲洗组合物以及显影剂组合物优选为水溶液。

[0078] 典型地，使用pH值为约6-约8的清洁/冲洗组合物。

[0079] 典型地，使用pH值为8或8以上，优选pH值为9-14的显影组合物。

[0080] “水性”是指溶剂包含水，优选去离子水，且最优选超纯水作为主要溶剂。水性组合物可含有水溶混性极性有机溶剂，但仅含不危害组合物的水性性质的较小量。溶剂优选基本上由水，优选去离子水且最优选超纯水组成。超纯水的实例的浓度为5ppt (ng/kg) 或更好，阴离子浓度为5ppb (ng/g) 或更好，总有机物含量 (total organic content; TOC) 为50ppb (ng/g) 或更好且每毫升含有少于10000个>0.2μm的粒子。

[0081] 本发明添加剂的必要部分为通式Ia的双子型铵化合物：



[0083] 此外,出于中性原因必须存在抗衡离子Z。根据式Ia的铵化合物也称为“双子型添加剂”或“双子型表面活性剂”。

[0084] 在式I中,n可为1-5的整数,n优选为1-3的整数,n最优选为1。

[0085] 然而,如果X、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>中的至少一个包含氧亚烷基或聚氧亚烷基,则对于较高分子质量化合物而言在水中的溶解度更好,且因此n可为1直至10000的整数,在此情况下,n优选可为1-1000、更优选1-100、甚至更优选1-20、甚至更优选1-3且最优选为1的整数,条件是,如果存在至少一个Q,则n包括支链Q的所有重复单元。

[0086] 在第一实施方案中,X可为二价基团,对于各重复单元1-n,其独立地选自直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>链烷二基,其可任选被取代且其可任选间隔有至多5个选自O和N的杂原子。在一优选实施方案中,直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>链烷二基可选自未被取代的直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>链烷二基。在又一优选实施方案中,X选自C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>链烷二基、更优选C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>链烷二基,最优选C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>链烷二基。在又一优选实施方案中,X为直链烷二基。

[0087] X更优选选自具有通式III的链烷二基:

[0088]  $-(\text{CH}_2)_q-$  (III),

[0089] 其中下标q为1-20,优选2-16且最优选4-10的整数。最优选使用丁烷-1,4-二基、己烷-1,6-二基或辛烷-1,8-二基。

[0090] 在又一优选实施方案中,X为X<sup>3</sup>-O-X<sup>4</sup>,其中X<sup>3</sup>和X<sup>4</sup>为直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>链烷二基。X最优选选自式IV的间隔有氧原子的链烷二基:

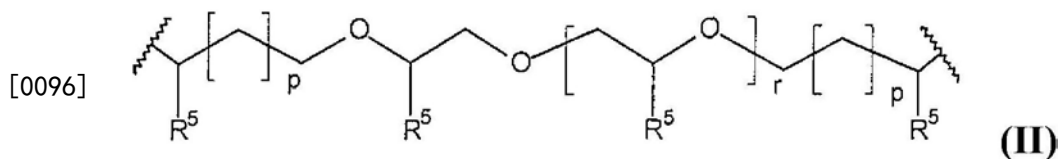
[0091]  $-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$  (IV),

[0092] 其中下标r和s彼此独立地为1-8,优选2-6且最优选3-4的整数。

[0093] 在第二实施方案中,X可选自C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>环烷二基,其可任选被取代且其可任选间隔有至多5个选自O和N的杂原子。该环烷二基可选自单环环烷烃,例如但不限于十六烷;多环环烷烃,例如但不限于双环己基;或多环环烷烃,如螺烷烃,例如但不限于螺[4.4]壬烷;或桥连环烷烃。

[0094] 在第三实施方案中,X可选自式-X<sup>1</sup>-A-X<sup>2</sup>-的C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>有机基团,其中X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>直链或支化链烷二基且A选自C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>芳族结构部分或C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>环烷二基,其H原子可任选被取代且其C原子可任选间隔有至多5个选自O和N的杂原子。在优选芳基链烷二基中,X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>可独立地选自甲烷二基、乙烷二基、丙烷二基和丁烷二基。在另一优选芳基链烷二基中,A选自苯、蒽、联苯和萘。芳基链烷二基最优选为1,4-二甲苯二基。

[0095] 在第四实施方案中,X可选自式II的聚氧亚烷基双基:

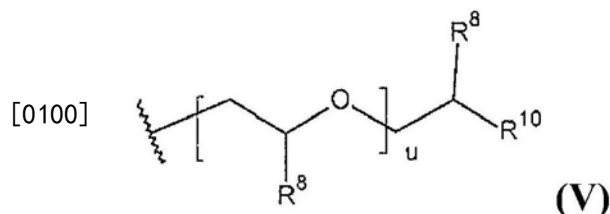


[0097] 其中p为0或1,r为1-100的整数;R<sup>5</sup>选自H和直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基。r优选为1-50,

更优选1-20,最优选1-10的整数。 $R^5$ 优选选自H和直链或支化 $C_1-C_6$ 烷基, $R^5$ 更优选为H、甲基、乙基或丙基。

[0098] 在式I中, $R^1$ 和 $R^2$ 为单价基团,其独立地选自H、直链或支化 $C_1-C_{20}$ 烷基、 $C_5-C_{20}$ 环烷基、 $C_5-C_{20}$ 芳基、 $C_6-C_{20}$ 烷基芳基、 $C_6-C_{20}$ 芳基烷基、 $C_1-C_{20}$ 羟基烷基,其可任选进一步被取代。这类其他取代基优选可为羟基、羧基、羰基、氨基、酰胺基、磺酰胺、磺酸根和磷酸根。 $R^1$ 和 $R^2$ 最优选未被取代或被一个或多个羟基或氨基取代。 $R^1$ 和 $R^2$ 一般可相同或不同。

[0099] 在第一优选实施方案中, $R^1$ 和 $R^2$ 未被取代。在另一优选实施方案中, $R^1$ 和 $R^2$ 独立地选自 $C_1-C_{16}$ 烷基,更优选 $C_1-C_{12}$ 烷基,更优选 $C_1-C_{10}$ 烷基,最优选甲基、乙基、丙基或丁基。在又一优选实施方案中, $R^1$ 和 $R^2$ 为直链烷基。该烷基可任选被羟基(-OH)、羧基(CO-OH或其盐)、胺( $NH_2$ )、酰胺(-CO- $NH_2$ )、磺酰胺(-SO<sub>2</sub>- $NH_2$ )、磺酸根(-SO<sub>2</sub>OH或其盐)、硫酸根(-OSO<sub>2</sub>OH或其盐)、膦酸根(-PO(OH)<sub>2</sub>或其盐)和磷酸根(-O-PO(OH)<sub>2</sub>或其盐)取代。取代尤其适用于清洁组合物中的用途。在优选实施方案中, $R^1$ 和 $R^2$ 中的至少一个选自 $C_2-C_{16}$ 羟基烷基、更优选 $C_2-C_{12}$ 羟基烷基且最优选 $C_2-C_3$ 羟基烷基。在又一优选实施方案中, $R^1$ 和 $R^2$ 中的至少一个选自式V



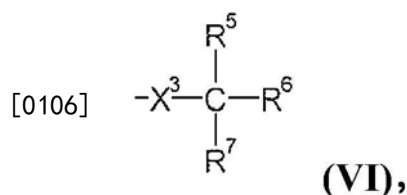
[0101] 其中u为0-100的整数;对于各重复单元u而言, $R^8$ 独立地选自H和直链或支化 $C_1-C_2$ 烷基,且 $R^{10}$ 选自羟基(-OH)、羧基(-CO-OH或其盐)、胺(- $NH_2$ )、酰胺(-CO- $NH_2$ )、磺酰胺(-SO<sub>2</sub>- $NH_2$ )、磺酸根(-SO<sub>2</sub>OH或其盐)、硫酸根(-OSO<sub>2</sub>OH或其盐)、膦酸根(-PO(OH)<sub>2</sub>或其盐)和磷酸根(-O-PO(OH)<sub>2</sub>或其盐)。u优选为4-50、更优选9-40,最优选19-30的整数。 $R^8$ 优选选自H和甲基。 $R^{10}$ 优选选自羟基、磺酸根、硫酸根和磷酸根。

[0102] 在尤其优选实施方案中, $R^1$ 和 $R^2$ 中的至少一个选自氧亚乙基或氧亚丙基均聚物或共聚物,其通过基团 $R^8$ 封端。这类共聚物可具有无规、嵌段、交替或梯度结构。

[0103] 对于用作显影剂而言,优选地, $R^1$ 为H且 $R^2$ 选自直链或支化 $C_1-C_{20}$ 烷基、 $C_5-C_{20}$ 环烷基、 $C_5-C_{20}$ 芳基、 $C_6-C_{20}$ 烷基芳基、 $C_6-C_{20}$ 芳基烷基、 $C_1-C_{20}$ 羟基烷基,其可任选进一步被取代。在一特定实施方案中, $R^2$ 独立地选自 $C_1-C_{16}$ 烷基,更优选 $C_1-C_{12}$ 烷基,更优选 $C_1-C_{10}$ 烷基,最优选甲基、乙基、丙基或丁基。在又一优选实施方案中, $R^1$ 和 $R^2$ 为直链烷基。

[0104] 在式I中, $R^3$ 和 $R^4$ 为单价基团,其独立地选自直链或支化 $C_5-C_{30}$ 烷基、 $C_5-C_{30}$ 环烷基、 $C_1-C_{20}$ 羟基烷基和 $C_2-C_4$ 聚氧亚烷基。该聚氧亚烷基可为均聚物或共聚物。共聚物可为无规、嵌段、交替或梯度共聚物。聚氧亚烷基优选选自上文的式V化合物,其均可任选被取代,且其中成对 $R^3-R^4$ 和相邻 $R^4-R^4$ 和 $R^3-R^3$ 可任选一起形成如上文所定义的二价基团X,且也可通过支化成为分子的延伸部分Q,且如果n等于或大于2,则 $R^3$ 、 $R^4$ 、或 $R^3$ 和 $R^4$ 也可作为氢原子。

[0105] 在优选实施方案中, $R^3$ 和 $R^4$ 选自式VI



[0107] 其中

[0108]  $X^3$ 选自化学键和直链或支化,优选直链 $C_1$ - $C_4$ 链烷二基,最优选甲烷二基。

[0109]  $R^5$ 选自OH、H和直链或支化 $C_1$ - $C_5$ 烷基,优选甲基或OH,

[0110]  $R^6$ 选自H和直链或支化 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{20}$ 环烷基、 $C_1$ - $C_{20}$ 芳基、 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基芳基和 $C_1$ - $C_{20}$ 芳基烷基。

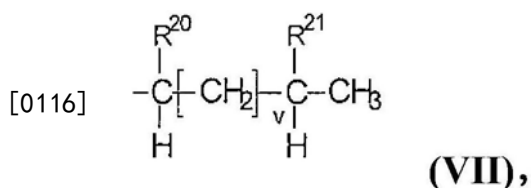
[0111]  $R^7$ 选自H和直链或支化 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基,优选甲基或叔丁基。

[0112] 在另一优选实施方案中, $R^6$ 为 $-(CH_2)_m-R^7$ ,其中

[0113]  $R^7$ 选自 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基

[0114]  $m$ 为1-10,优选2-6,最优选2-4的整数。

[0115] 在另一优选实施方案中, $R^3$ 和 $R^4$ 独立地选自式VII



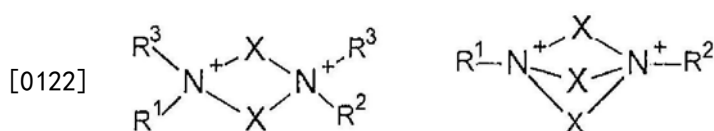
[0117] 其中 $R^{20}$ 选自OH和H, $R^{21}$ 选自H或 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基,且 $v$ 为1-10,优选1-6,最优选2-4的整数。

[0118]  $C_2$ - $C_4$ 聚氧亚烷基优选选自:氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯和氧化苯乙烯的均聚物和共聚物,最优选氧化乙烯和氧化丙烯的均聚物和共聚物。

[0119] 由聚氧亚烷基组成的基团 $R^3$ 和 $R^4$ 可具有羟基作为末端基团。然而,末端羟基或一部分末端羟基可通过多元酸,优选硫酸和/或磷酸酯化,由此获得阴离子和/或潜在阴离子基团,优选硫酸根和/或磷酸根。前述阳离子可用作这类阴离子基团的抗衡离子。

[0120] 在另一优选实施方案中,各属于同一N中心的 $R^3$ 和 $R^4$ 可成对地一起形成选自丁烷二基、戊烷二基和己烷二基的二价基团X。

[0121] 此外,相邻 $R^4$ - $R^4$ 和 $R^3$ - $R^3$ 可任选一起形成如上文所定义的二价基团X。可以此方式形成如下结构:



[0123] 必须强调 $R^3$ 和 $R^4$ 可各自通过支化形成分子的延伸部分Q。

[0124] 在 $n$ 等于或大于2的特定情况下, $R^3$ 、 $R^4$ 、或 $R^3$ 和 $R^4$ 可为氢原子。

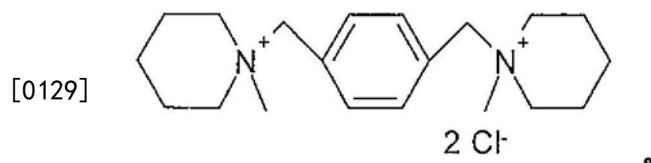
[0125] 季铵盐领域中常规且已知的任何类型的有机或无机阴离子Z均可用作通式I的阳离子的抗衡离子。Z优选为阴离子 $Z^{x-}$ ,其中 $x$ 选自1、2、3或4,优选1或2。合适抗衡离子的特定实例选自氢氧根、氯离子、溴离子、硝酸根、硫酸根、单甲基硫酸根、甲酸根、乙酸根和丙酸根离子,但本发明不限于此。单甲基硫酸根、硫酸根或氯离子优选用作抗衡离子。此外,它们可含有前述阴离子抗衡离子。

[0126] 对于用于显影剂组合物中而言,氢氧根为优选抗衡阴离子。对于用于清洁组合物中而言,优选抗衡阴离子选自氯离子、溴离子、硝酸根、硫酸根、单甲基硫酸根、甲酸根、乙酸根和丙酸根。

[0127] 在铵化合物中存在的带负电取代基过量于带正电N原子的情况下,Z也可作为阳离

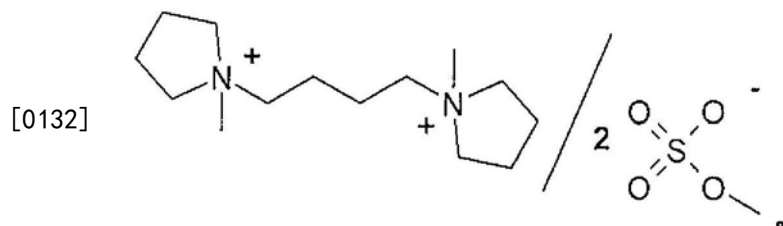
子。在此情况下,优选非金属阳离子。

[0128] 在本发明的特定实施方案中, $R^1$ 、 $R^2$ 为甲基, $R^3$ 和 $R^4$ 一起形成戊烷二基双基,以形成具有N原子的C<sub>6</sub>环状结构部分;X为1,4-二甲苯二基:



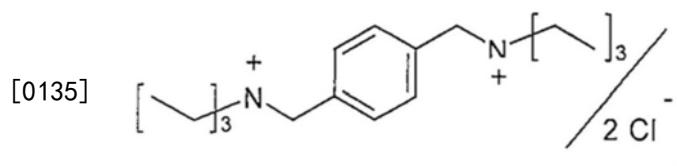
[0130] 在此情况下,氯离子抗衡离子可由上文所述的任何其他抗衡离子替换。

[0131] 在另一实施方案中, $R^1$ 、 $R^2$ 为甲基, $R^3$ 和 $R^4$ 一起形成丁烷二基双基,以形成具有N原子的C<sub>6</sub>环状结构部分;X为丁烷二基:



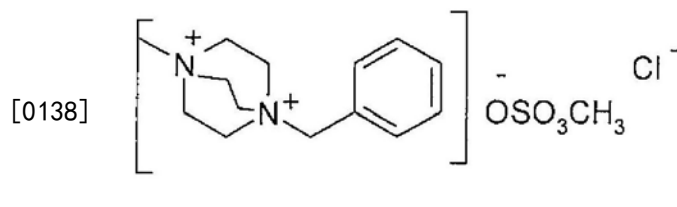
[0133] 在此情况下,硫酸根抗衡离子可由上文所述的任何其他抗衡离子替换。

[0134] 在又一实施方案中, $R^1=R^2=R^3=R^4$ 为乙基且X为1,4-二甲苯二基:



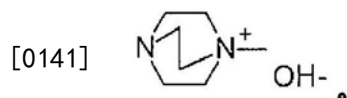
[0136] 在此情况下,氯离子抗衡离子可由上文所述的任何其他抗衡离子替换。

[0137] 在又一实施方案中, $R^1$ 为甲基, $R^2$ 为苄基,且两对 $R^3$ 和 $R^4$ 一起形成基团X,且X为乙烷二基:



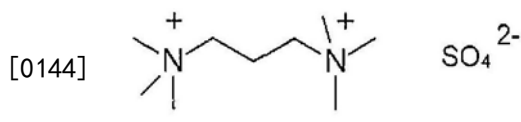
[0139] 在此情况下,单甲基硫酸根和氯离子抗衡离子可由上文所述的任何其他抗衡离子替换。

[0140] 在又一实施方案中, $R^1$ 为H, $R^2$ 为甲基,且两对 $R^3$ 和 $R^4$ 一起形成基团X,且X为乙烷二基:



[0142] 在此情况下,氢氧根抗衡离子可由上文所述的任何其他抗衡离子替换。

[0143] 在又一实施方案中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 为甲基且X为丙烷二基:



[0145] 在此情况下,硫酸根抗衡离子可由上文所述的任何其他抗衡离子替换。

[0146] 尤其适合的双子型添加剂的其他实例为式I的双子型添加剂,其中:

[0147] X为直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,优选正戊基或正己基。

[0148] R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>选自C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基,优选甲基或乙基,

[0149] R<sup>3</sup>选自式IV或-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>x</sub>-H,

[0150] R<sup>4</sup>选自式IV或-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>x</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

[0151] x为10-40,优选20-30的整数。

[0152] 冲洗水溶液中双子型添加剂的浓度主要取决于临界胶束浓度值(CMC值)。因此,浓度可广泛改变,且因此最有利地适合本发明方法的特定要求。优选地,浓度在约0.00005-约5重量%,优选约0.0002-约2重量%且更优选约0.0005-约0.05,最优选约0.001-约0.01重量%的范围内,重量百分比以溶液的全部重量计。

[0153] 显影剂溶液中双子型添加剂的浓度典型地在约1.0 • 10<sup>-5</sup>-约1.5N(以铵基团或相应氢氧化物计),优选约1.0 • 10<sup>-4</sup>-约1.0N、更优选约1.0 • 10<sup>-3</sup>-约0.8N,最优选约0.05-约0.7N的范围内。

[0154] 水溶液可含有水溶混性极性有机溶剂。适合溶剂的实例描述于US 2008/0280230 A第2页段落[0016]中。水溶液最优选不含有任何有机溶剂。

[0155] 其他添加剂可存在于本发明清洁溶液中。这类添加剂可为

[0156] (I) 通常改进湿润性能的醇或胺,

[0157] (II) 用于pH调节的缓冲液组分,例如但不限于含有氨水的缓冲液、三羟基甲基-氨基甲烷,最优选为无钠缓冲系统。

[0158] (III) 一种或多种改进表面张力和湿润性能的其他非离子或阳离子表面活性剂。

[0159] 本发明方法,可将包含双子型添加剂的水溶液用于不同的目的和目标。因此,其可作用在用光化光经由掩模辐射期间用于浸渍光致抗蚀剂的浸渍液体、用作经由掩模暴露于光化辐射的光致抗蚀剂层的显影剂溶液和用作用于冲洗图案化材料层的化学冲洗溶液。

[0160] 在一个实施方案中,已发现制备集成电路器件、光学器件、微机械和精密机械器件的方法,该方法包括以下步骤:

[0161] (1) 提供具有线间距尺寸为50nm和更低且纵横比大于或等于2的图案化材料层的基材;

[0162] (2) 使基材与含有至少一种如本文所述的双子型添加剂的水溶液接触至少一次,

[0163] 和

[0164] (3) 除去来自基材接触的水溶液。

[0165] 在本发明方法的第三步骤中,除去来自基材接触的水溶液。可采用常用于从固体表面移除液体的任何已知方法。溶液S优选利用马兰哥尼效应(Marangoni effect)通过旋转干燥或干燥工艺移除。

[0166] 优选地,在本发明方法的第一步骤中,基材通过包含以下步骤的光刻法工艺提供:

[0167] (i) 提供具有浸渍光致抗蚀剂、EUV光致抗蚀剂或电子束光致抗蚀剂层的基材;

- [0168] (ii) 在有或无浸渍液体的情况下使光致抗蚀剂层经由掩模曝露于光化辐射，
- [0169] (iii) 用显影剂溶液使经曝露光致抗蚀剂层显影以获得线间距尺寸为50nm和更低，尤其是32nm和更低且最尤其22nm和更低且纵横比高于2，优选高于10，甚至更优选50且最优选至多75的图案；
- [0170] (iv) 将化学冲洗溶液施加于经显影图案化抗蚀剂层；和
- [0171] (v) 在施加化学冲洗溶液之后利用马兰哥尼效应优选地通过旋转干燥或干燥工艺来干燥半导体基材。
- [0172] 可使用任何常规和已知正型或负型浸渍光致抗蚀剂、EUV光致抗蚀剂或电子束光致抗蚀剂。浸渍光致抗蚀剂可已含有至少一种无氟阳离子、阴离子或两性表面活性剂A。另外，浸渍光致抗蚀剂可含有非离子表面活性剂。适合的非离子表面活性剂描述于例如US 2008/0299487 A1第6页段落[0078]中。浸渍光致抗蚀剂最优选为正型光致抗蚀剂。
- [0173] 除电子束曝露或约13.5nm的远紫外线辐射之外，优选将波长为193nm的UV辐射用作光化辐射。
- [0174] 在浸渍光刻的情况下，优选使用超纯水作为浸渍液体。浸渍液体更优选含有至少一种无氟阳离子、两性或两性离子双子型添加剂。
- [0175] 任何常规和已知显影组合物均可用于使经曝露光致抗蚀剂层显影。一般而言，这类显影组合物可包含其他添加剂。优选使用含有四烷基氢氧化铵，例如但不限于四甲基氢氧化铵(TMAH)的显影剂水溶液。显影剂水溶液更优选含有至少一种阳离子、阴离子、两性或两性离子双子型添加剂。
- [0176] 化学冲洗溶液优选为水溶液。优选将化学冲洗溶液呈泥浆形式施加于经曝露且显影的光致抗蚀剂层。
- [0177] 对于根据本发明方法的光刻法工艺，必要的是至少一个如下方面：含有至少一种离子双子型添加剂的浸渍溶液、显影剂溶液或化学冲洗溶液。最优选地，化学冲洗溶液中含有至少一种阳离子、阴离子或两性或两性离子双子型添加剂。
- [0178] 可使用常用于半导体工业的常规和已知设备实施根据本发明方法的光刻法工艺。
- [0179] 不希望受任何理论束缚，据信图案化层状材料表面的正或负电荷导致相邻表面静电互斥，由此防止图案崩坏，如图1所示。
- [0180] 除非另有说明，所有百分数、ppm或类似值均为以各组合物总重量计的重量值。本申请中引用的文献通过全文引入作为参考。
- [0181] 附图简要说明
- [0182] 因为图1具有示例性性质，所以所描绘的空间和尺寸关系不应视为实际情况的精确复制。
- [0183] 在图中，参考数字具有以下含义：
- [0184] 1基材
- [0185] 2光致抗蚀剂图案或高纵横比堆栈(HARS)
- [0186] 3双子型添加剂
- [0187] 4含有双子型添加剂的清洁溶液
- [0188] 图1显示光致抗蚀剂结构或高纵横比堆栈2如何通过蒸发性清洁溶液4的毛细管力彼此接近，这类毛细管力导致图案崩坏。

[0189] 图2显示通过使用根据实施例1的双子型表面活性剂A1对光致抗蚀剂线间距结构进行冲洗处理的结果。

[0190] 图3显示通过使用根据实施例2的双子型表面活性剂A2对光致抗蚀剂线间距结构进行冲洗处理的结果。

[0191] 图4显示通过使用根据对比实施例3的无任何添加剂的超纯水进行光致抗蚀剂处理的结果。

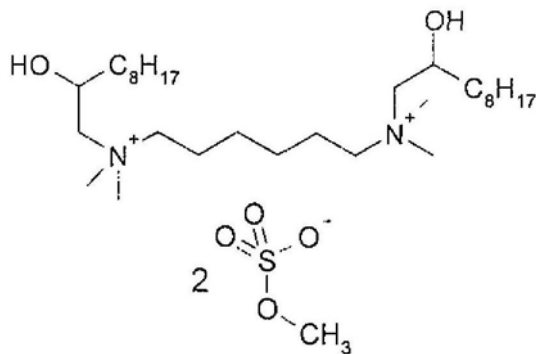
## 实施例

[0192] 实施例1

[0193] 使用表面活性剂(A1)制备具有含线间距结构且线宽为40nm且纵横比为约2.5的特征的图案化光致抗蚀剂层。光致抗蚀剂线之间的间距为80nm。

[0194] 硅晶片具有100nm厚的浸渍光致抗蚀剂的层。使光致抗蚀剂层经由掩模曝露于波长为193的UV辐射,使用超纯水作为浸渍液体。之后,烘烤经曝露的光致抗蚀剂层且用含有四甲基氢氧化铵(TMAH)的显影剂水溶液显影。使用含有0.002重量%表面活性剂(A1)的化学冲洗溶液使经烘烤且显影的光致抗蚀剂层经历化学冲洗处理。

[0195]



(A1)

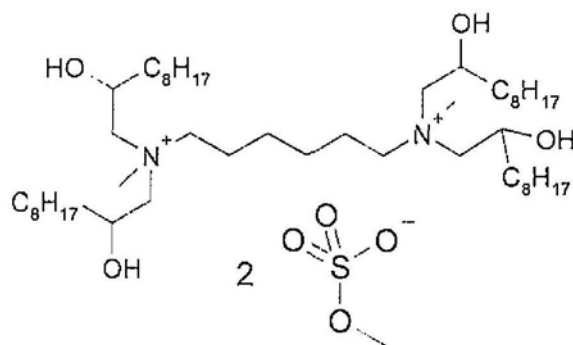
[0196] 将化学冲洗溶液以泥浆形式施加于晶片上。之后,旋转干燥硅晶片。

[0197] 图2显示在通过使用双子型表面活性剂A1进行冲洗处理之后由AFM测量的各高度特征。具有线间距尺寸为40nm且纵横比为约2.5的图案的经干燥图案化光致抗蚀剂层不显示任何图案崩坏。

[0198] 实施例2

[0199] 重复实施例1,除了在化学冲洗溶液中使用双子型表面活性剂A2替代双子型表面活性剂A1。

[0200]



(A2)

[0201] 图3显示在通过使用双子型表面活性剂A2进行冲洗处理之后由AFM测量的各高度

特征。光致抗蚀剂线宽尺寸为40nm且纵横比为约2.5的经干燥图案化光致抗蚀剂层不显示任何图案崩坏。

[0202] 实施例3

[0203] 重复实施例1,除了在化学冲洗溶液中使用无任何添加剂的超纯水。

[0204] 图4显示通过使用无任何添加剂的超纯水进行光致抗蚀剂显影处理的结果。光致抗蚀剂线宽尺寸为40nm且纵横比为约2.5的经干燥图案化光致抗蚀剂层显示与根据实施例1和2的冲洗相比显著增加的图案崩坏。

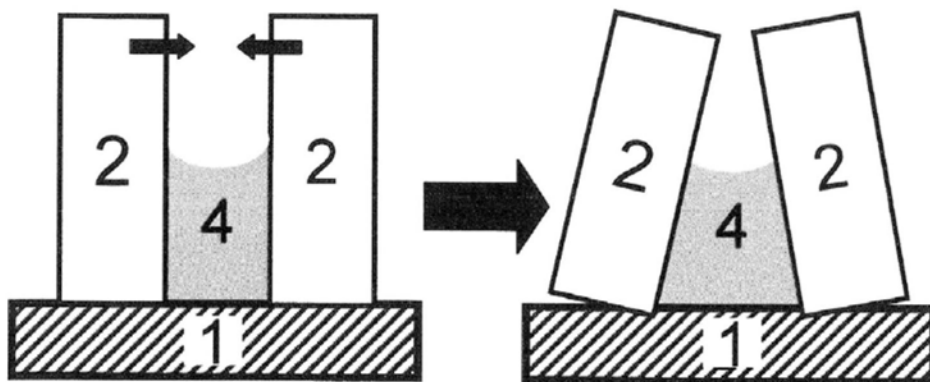


图1

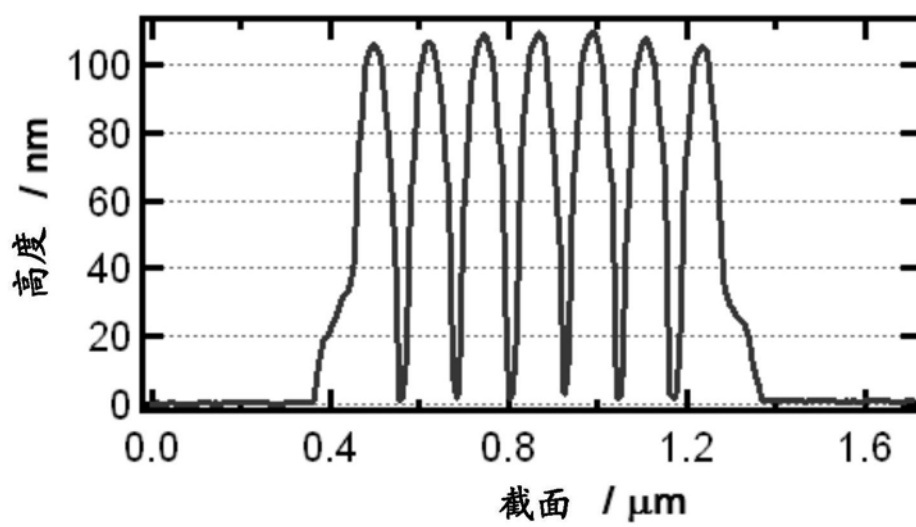


图2

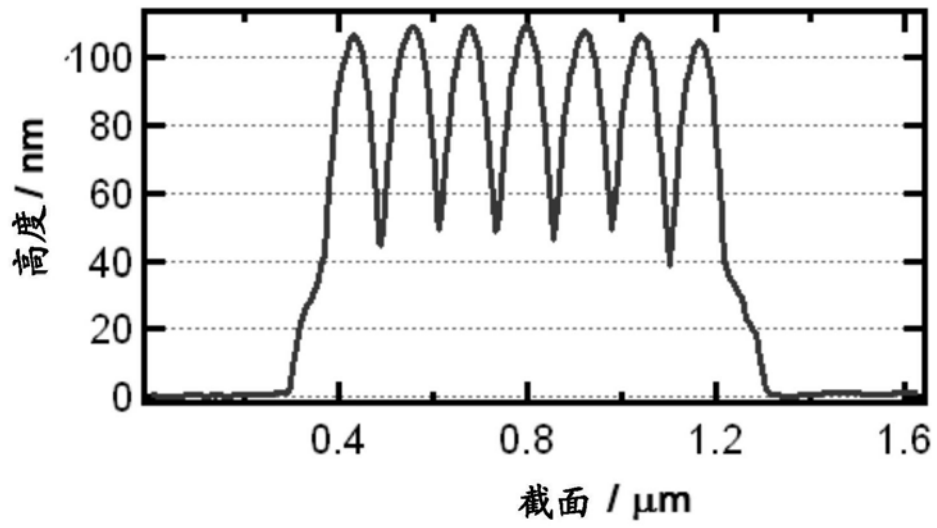


图3

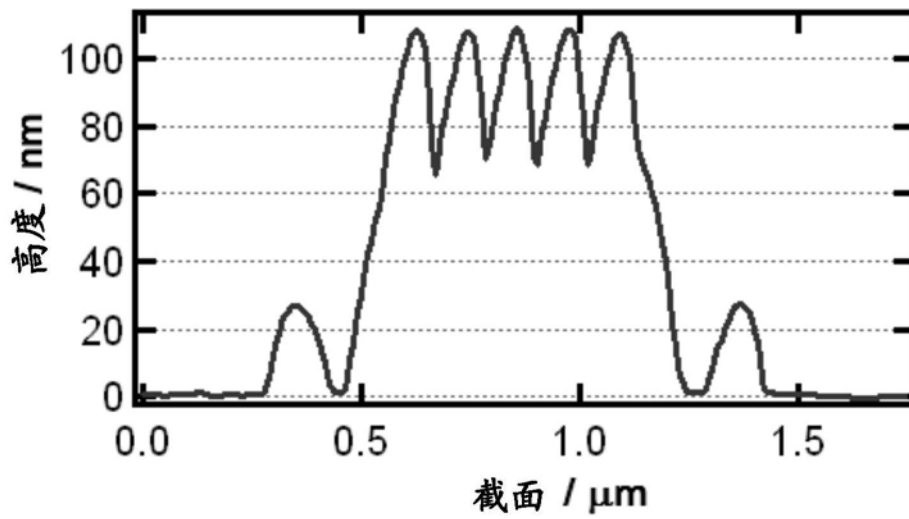


图4