

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C23F 1/00 (2006.01)

H01L 21/461 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580016113.X

[43] 公开日 2009年1月28日

[11] 公开号 CN 101356303A

[22] 申请日 2005.5.19

[21] 申请号 200580016113.X

[30] 优先权

[32] 2004.5.21 [33] US [31] 10/850,876

[32] 2004.9.21 [33] US [31] 10/946,570

[86] 国际申请 PCT/US2005/017756 2005.5.19

[87] 国际公布 WO2005/114719 英 2005.12.1

[85] 进入国家阶段日期 2006.11.20

[71] 申请人 分子制模股份有限公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 S·V·斯里尼瓦桑

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 张宜红

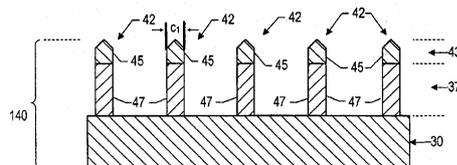
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 7 页

[54] 发明名称

用反相图案工艺形成凹陷结构的方法

[57] 摘要

本发明提供了在基板上形成凹陷的方法，所述方法包括在基板上形成具有第一特征的图案化层，对第一特征结构进行修整蚀刻，形成经过修整后具有一定形状的特征，然后将所述形状反相转移到基板上。



1. 在表面上形成凹陷的方法，所述方法包括：  
在所述表面上形成具有特征的图案化层，该特征具有第一尺寸和形状；  
将所述形状反相转移到所述表面，该表面具有不同于所述第一尺寸的第二尺寸。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述转移步骤还包括将所述形状反相转移到一个基板上。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述转移步骤还包括将所述形状反相转移到一个底层上。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述转移步骤还包括将所述形状反相转移到所述表面与所述特征中的一个特征重叠的区域中。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述转移步骤还包括将所述形状反相转移到底层与所述特征相重叠的区域中。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述转移步骤还包括形成从所述特征延伸到所述表面的许多凸起，用保形层覆盖所述许多凸起，其中所述保形层和所述凸起的子部分由具有可比的硅含量的材料形成。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述转移步骤还包括形成许多从所述特征延伸到所述表面的凸起，用保形层覆盖所述许多凸起，其中所述保形层和所述凸起的第一子部分由具有可比的硅含量的材料形成，所述凸起的第二子部分的硅含量不同于所述第一部分。
8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述转移步骤还包括形成许多从所述特征延伸到所述表面的凸起，用保形层覆盖所述许多凸起，其中所述保形层和所述凸起的第一部分对于给定的蚀刻化学物质具有类似的蚀刻特性，所述凸起的第二部分相对于给定蚀刻化学物质的蚀刻特性不同于所述保形层。
9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述第二尺寸小于所述第一尺寸。
10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述形成步骤还包括将转移层定位在所述图案化层和所述表面之间，所述转移步骤还包括对所述转移层进行蚀刻，形成许多凸起，该凸起沿第一方向的尺寸基本上等于所述反相形状沿所述第一方向的尺寸。

## 用反相图案工艺形成凹陷结构的方法

### 发明背景

本发明总体上涉及结构的微型制造(micro-fabrication)。更具体地,本发明涉及采用修整蚀刻工艺形成凹陷结构,然后对凹陷结构进行反相成图。

微型制造涉及制造极小的结构,例如具有微米级或更小级别特征的结构。微型制造有相当影响的一个领域是对集成电路的加工。随着半导体加工工业继续朝着扩大产量和增加基板单位面积上电路数量的方向努力,微型制造变得越发重要。微型制造能够更好地进行加工控制,同时可以更大幅度地缩小所形成结构的最小特征尺寸。采用微型制造工艺的其他发展领域包括生物技术、光学技术、机械系统等。

在微型制造中缩小所形成结构的最小特征尺寸的方法在 Plat 等人的美国专利第 6541360 中有介绍。Plat 等描述了双层修整蚀刻工艺,用以形成具有最小临界尺寸的集成电路栅极结构。更具体地,Plat 等描述了一种多层结构,其形成方法是在一层多晶硅上沉积一个有机底层,在有机底层上沉积成像层,再在成像层上形成图案。然后用成像层作为硬掩模,有选择地对有机底层进行修整蚀刻,形成的图案小于通过成像层产生的图案。然后除去硬掩模成像层,最后利用有机底层上形成的图案对多晶硅层上的某些部分进行蚀刻。这样就形成了栅极图案,其宽度小于成像层上图案的宽度。

不过,现在所需要的是形成一种具有减小的临界尺寸的孔/沟道的结构的技术。

### 发明概述

本发明提供了在基板上形成凹陷的方法,所述方法包括在基板上形成具有第一特征结构的图案层,对第一特征结构进行修整蚀刻,形成经过修整后具有一定形状的特征结构,然后将所述形状反相转移到基板上。上述及其他实施方式将在下面充分地描述。

## 附图简述

图 1 是一种多层结构的简化正视图。

图 2 是通过压印平版印刷形成的一种多层结构的简化正视图。

图 3 是对图 1 所示多层结构进行修整蚀刻后得到的多层结构的简化正视图。

图 4 是对图 3 所示多层结构进行选择蚀刻后得到的多层结构的简化正视图。

图 5 是对图 4 所示多层结构进行浸渍蚀刻后得到的多层结构的简化正视图。

图 6 是图 5 所示多层结构沉积了保形层(conformal layer)之后的简化正视图。

图 7 是图 6 所示多层结构受到毯式蚀刻(blanket etch)并形成冠状表面后的简化正视图。

图 8 是图 7 所示多层结构，其冠状表面因受到蚀刻而露出基板的一些区域后的简化正视图。

图 9 是图 8 所示基板的中转入了多层结构的图案后的简化正视图。

图 10 是图 5 所示多层结构，其上根据本发明的另一实施方式沉积了保形层后的简化正视图。

图 11 是本发明另一实施方式中的多层结构的简化正视图。

图 12 是对图 11 所示多层结构进行修整蚀刻后的简化正视图。

图 13 是图 12 所示多层结构在根据本发明另一实施方式接受后处理之后的简化正视图。

图 14 是本发明另一实施方式中的多层结构的简化正视图。

图 15 是本发明另一实施方式中的多层结构的简化正视图。

## 发明详述

参见图 1，图中示出一种多层结构 40，它包含基板 30、转移层 37 和成像层 43，其中转移层 37 位于成像层 43 和基板 30 之间。基板 30 可由多种材料形成，这些材料包括但不限于：硅、砷化镓、石英、熔凝石英、蓝宝石、有机聚合物、硅氧烷聚合物、硼硅酸盐玻璃、氟碳聚合物或它们的组合。转移层 37 和成像层 43 可利用任何已知的技术形成，具体取决于材料和要求的用途。例

如，用来从转移层 37 和成像层 43 以及基板 30 上除去材料的蚀刻工艺为半导体加工领域公知。采用何种蚀刻工艺取决于所用材料和所要求的用途。可用来沉积转移层 37 和成像层 43 的技术包括但不限于：化学气相沉积（CVD）、物理气相沉积（PVD）、溅射沉积、旋涂和液体分散。

转移层 37 可以是减反射涂层（BARC），如 Brewer Science, Inc. (Rolla, Missouri) 生产的 DUV30J-6。此外，转移层 37 可以是例如含硅低 k 层或 BCB 层。在另一种实施方式中，用于转移层 37 的组合物可以不含硅，而是由以下组分组成：

#### 组合物 1

丙烯酸异冰片酯

丙烯酸正己酯

二丙烯酸乙二醇酯

2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮

在组合物 1 中，丙烯酸异冰片酯大约占组合物的 55%，丙烯酸正己酯大约占 27%，二丙烯酸乙二醇酯大约占 15%，引发剂 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮大约占 3%。引发剂由 CIBA<sup>®</sup> (Tarrytown, New York) 以商品名 DAROCUR<sup>®</sup> 销售。上面界定的组合物还包含为化学领域公知能够提高组合物的工作寿命的稳定剂。

成像层 43 具有许多特征 44 和 45，为成像层 43 提供不同于转移层 37 的蚀刻性质。特征 44 和 45 可通过下面这样的技术形成，包括但不限于照相平版印刷（利用各种波长，包括 G 线、I 线、248 纳米、193 纳米、157 纳米和 13.2-13.4 纳米）、电子束平版印刷、X 射线平版印刷、离子束平版印刷、原子束平版印刷和压印平版印刷。压印平版印刷在许多出版物中都有介绍，如美国公开专利申请 2004/0065976，登记为美国专利申请 10/264960，题为“Method and a Mold to Arrange Features on a Substrate to Replicate Features Having Minimal Dimensional Variability”；美国公开专利申请 2004/0065252，登记为美国专利申请 10/264926，题为“Method of Forming a Layer on a Substrate to Facilitate Fabrication of Metrology Standards”；以及美国公开专利申请 2004/0046271，登记为美国专利申请 10/235314，题为“Functional Patterning Material for Imprint Lithography Processes”，这些专利全部授权于本发明的授权人，并在此引为参考。示例性平版印刷系统可以商品名 IMPRIO 100<sup>™</sup> 购自 Molecular Imprints,

Inc., 它在美国德克萨斯州奥斯汀市布瑞克尔路 1807-C 号 100 室(1807-C Braker Lane, Suite 100, Austin, Texas, 邮编 78758)有一个办事处。要获得对 IMPRIO 100™的系统的介绍, 可访问 [www.molecularimprints.com](http://www.molecularimprints.com), 在此引为参考。

参见图 1 和 2, 如果用压印平版印刷法形成特征结构 44 和 45, 可能在成像层 43 上形成残余部分 11, 它与特征结构 44 重叠。因此, 为了除去残余部分 11, 可能需要进行穿透蚀刻(break-through), 以便形成图 1 所示的多层结构 40。

参见图 1, 如上所述, 特征 44 和 45 为成像层 43 提供的蚀刻性质不同于转移层 37 的蚀刻性质。最终, 成像层 43 的蚀刻性质使成像层 43 能用作转移层 37 的硬掩模。为此, 成像层 43 可由硅含量在 3—40 重量%之间的含硅有机材料形成, 或者由其他可能光成像的材料形成。成像层 43 可通过旋涂法沉积到转移层 37 上, 成像层 43 是具有足够厚度的含硅材料, 这样对于给定的蚀刻工艺, 它可以获得不同于转移层 37 的所需蚀刻特性。形成成像层 43 的示例性材料包括组合物 2 和组合物 3, 这将在后面更详细地讨论。将特征 44 和 45 在成像层 43 上形成图案以后, 对多层结构 40 进行修整蚀刻加工。在另一个实施方式中, 成像层 43 和转移层 37 可利用 Rohm & Haas of Philadelphia, PA 生产的 SIBER™ DUV 双层光刻胶平台形成。要获得对 SIBER™ DUV 双层光刻胶平台的说明, 可访问 <http://electronicmaterials.rohmhaas.com//businesses//micro/lithography/248photo.asp?caid=240>, 在此引为参考。

参见图 3, 修整蚀刻工艺在多层结构 40 中形成凸起 42。每个凸起 42 包含特征 45 和转移层 37 与之重叠的部分, 记作结构体 47。图 1 中特征 45 的宽度“ $a_1$ ”可能在修整蚀刻加工中缩小, 成为具有宽度“ $a_2$ ”的特征 45。具体而言, 在修整蚀刻加工中, 从特征 45 上除去部分材料, 因而图 1 所示的宽度“ $a_1$ ”大于宽度“ $a_2$ ”。类似地, 从转移层 37 上除去部分材料。具体而言, 转移层 37 部分进行修整蚀刻加工, 因而图 1 所示的转移层 37 与特征 44 重叠的部分被除去。这得自于成像层 43 在修整蚀刻加工中对转移层 37 起到掩模作用的结果。转移层 37 与特征 45 重叠的部分也被蚀刻掉。按这种方式, 结构体 47 沿其长度具有不同的尺寸。结构体 47 在它和基板 30 的界面上的宽度“ $b_1$ ”大于它与成像层 43 的界面上的宽度“ $b_2$ ”。宽度“ $b_1$ ”基本上等于或小于宽度“ $a_2$ ”, 而宽度“ $b_2$ ”可小于宽度“ $a_2$ ”。

参见图 3 和 4, 对多层结构 40 进行上述修整蚀刻加工后, 接着对多层结构

40 进行二次蚀刻加工，以使转移层 37 剩余部分具有均匀尺寸。具体而言，利用成像层 43 的剩余部分作掩模，对转移层 37 进行选择蚀刻。通过这种方式，形成多层结构 140。多层结构 140 具有宽度为“ $c_1$ ”的凸起 42。宽度“ $c_1$ ”与宽度“ $b_2$ ”基本上相同。在另一种实施方式中，宽度“ $c_1$ ”可小于宽度“ $b_2$ ”。多层结构 140 由于进行了上述蚀刻加工，特征 45 变成多棱角的，称作多面体 (faceted) 材料。棱角部分需要除去。除去棱角部分的方法取决于形成该部分的材料。为此，除去多面体材料的一种方法是将该材料浸在氢氟酸 (HF) 中。在另一种情况下，形成棱角部分的材料可以是对光有响应的材料，因而可使该材料接受辐射，然后用化学试剂处理，来除去棱角部分，类似于光蚀刻材料。但是，希望除去棱角部分的方法能够尽可能少地或者完全避免使凸起 42 的剩余部分形成棱角，而形成图 5 所示的凸起 54。

参见图 5 和 6，除去棱角部分之后，将凸起 54 的反相图案转移到基板 30 上。为此，可在凸起 54 上沉积保形层 46，形成多层结构 340。这可通过包括但不限于旋涂技术、接触平坦化等在内的方法实现。为此，保形层 46 可由可聚合材料形成。形成保形层 46 的示例性组合物如下：

组合物 2

含羟基官能团的聚硅氧烷

六甲氧基甲基蜜胺

甲苯磺酸

甲基戊基酮

组合物 3

含羟基官能团的聚硅氧烷

六甲氧基甲基蜜胺

$\gamma$ -(环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷

甲苯磺酸

甲基戊基酮

在组合物 2 中，含羟基官能团的聚硅氧烷约占组合物的 4%，六甲氧基甲基蜜胺约占 0.95%，甲苯磺酸约占 0.05%，甲基戊基酮大约占 95%。在组合物 3 中，含羟基官能团的聚硅氧烷约占组合物的 4%，六甲氧基甲基蜜胺约占 0.7%， $\gamma$ -(环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷约占 0.25%，甲基苯磺酸大约占 0.05%，甲基

戊基酮大约占 95%。

保形层 46 包含第一和第二两个相对的面，第一个面 48 向着基板 30，第二个面背向基板 30，形成基准表面 50。基准表面 50 上具有基本标准化的外形，以确保凸起 54 与基准表面 50 之间的距离  $k_1$ 、 $k_3$ 、 $k_5$ 、 $k_7$  和  $k_9$  基本相等，且凹陷 58 与基准表面 50 之间的距离  $k_2$ 、 $k_4$ 、 $k_6$  和  $k_8$  也基本相等。

形成带有标准化外形的基准表面 50 的一种方法是使保形层 46 与带有平坦表面 62 的平坦化模具 60 接触。之后，使平坦化模具 60 与保形层 46 分离，对保形层 46 进行辐照，使之发生聚合，从而固化。施加在保形层 46 上的辐射可以是紫外线辐射、热辐射、电磁辐射、可见光辐射、热等。在另一种实施方式中，可以在将平坦化模具 60 从保形层 46 上分离之前，对保形层 46 施加辐照。为了确保保形层 46 不粘附在平坦化模具 60 上，可以在平坦化模具 60 上沉积低表面能的涂层 64。

在另一种情况下，可以在制造保形层 46 的材料中加入表面活性剂，以改善保形层 46 的剥离性质。表面活性剂提供了所需的剥离性质，减少保形层 46 粘附到平坦化模具 60 上的倾向。就本发明目的而言，表面活性剂可定义为一种为疏水性的任何分子。表面活性剂可以含氟，例如包含氟链，也可以在表面活性剂分子结构中不含任何氟。一种示例性表面活性剂可以商品名 ZONYL<sup>®</sup> FSO-100 购自 DUPONT<sup>™</sup>，其结构通式为  $R_1R_2$ ，其中  $R_1 = F(CF_2CF_2)_y$ ， $y$  在 1-7 之间（含端值）， $R_2 = CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ ，其中  $x$  在 0-13 之间（含端值）。应当理解，表面活性剂可以与施涂到平坦化模具 60 上的低表面能涂层 64 同时使用，也可以代替后者。

参见图 6 和 7，用毯式蚀刻除去保形层 46 的某些部分，形成带有冠状表面 66 的多层结构 340。冠状表面 66 由每个凸起 54 的露出表面 68 和经毯式蚀刻后保留在保形层 46 上的上表面部分 70 限定。毯式蚀刻可以是湿蚀刻或干蚀刻。在另一种实施方式中，可以利用化学机械抛光/平坦化来除去部分保形层 46 的某些部分，得到带冠状表面 66 的多层结构 340。

参见图 6、7 和 8，对冠状表面 66 进行各向异性等离子蚀刻。适当选择进行各向异性蚀刻的蚀刻剂化学性，以最大程度蚀刻凸起 54，同时最大程度减少对凸起 70 的蚀刻。本实施例利用了凸起 54 与保形层 46 之间硅含量的差异。具体而言，用基于氧的化学性质进行等离子蚀刻，可决定在凸起 70 靠近冠状表面 66 的区域产生原位硬化的掩模 72，从而形成多层结构 440。这是含硅可

聚合材料与氧等离子体相互作用的结果。因为硬化的掩模 72 产生和各向异性蚀刻加工的结果，与凸起 54 重叠的区域 74 被露出。

参见图 8 和 9，多层结构 440 限定的图案可构成转移到基板 30 中的图案基础。具体而言，由多层结构 440 所确定的结构的形状可以通过利用各向异性的氟等离子体蚀刻而转移到基板 30 中。此方法的优点是可以在基板 30 中形成尺寸比形成了图案的层小得多的凹陷，所述形成了图案的层如图 1 所示的成像层 43，它构成凹陷形状的基础。同样，如果图 6 所示的保形层 46 由含硅的光响应材料形成，图 6 所示的保形层可以通过与清除光蚀刻材料相一致的方法来除去。这样做的结果是不必采用毯式氟蚀刻。

参见图 4 和 10，所示另一种实施方式避免了采用上面讨论的 HF 浸渍法。具体说来，在形成凸起 42 之后沉积保形层 46。为此，用具有类似蚀刻特性的材料制造保形层 46 和凸起 42 的多棱角区域。具体说来，多棱角区域的蚀刻速率不宜超过保形层 46 的蚀刻速率。这样，可以进行毯式蚀刻，如上面结合图 6 和 7 所讨论的那样。但应当理解，其表面不必像图 7 中所示冠状表面 66 那样平坦。此后，就可以像上面结合图 7、8 和 9 所讨论的那样，在基板 30 的区域 74 中形成凹陷。

参见图 11，所示的本发明另一实施方式表明，可以用前述方法在原本存在于基板 30 上的层中形成凹陷结构。为此，所示的多层结构 540 具有基板 30、底层 141、转移层 137 和成像层 143，其中底层 141 位于转移层 137 和基板 30 之间，转移层 137 位于成像层 143 和底层 141 之间。转移层 137 和成像层 143 可以分别用前面介绍图 1 所示的转移层 37 和成像层 43 时提到的材料形成，而且可以分别用前面介绍图 1 所示转移层 37 和成像层 43 时提到的方法形成。

底层 141 可由低 k 材料形成，如含硅低 k 材料、BCB、二氧化硅、旋涂玻璃、FSG 和多晶硅。底层 141 可以用前面对绍图 1 所示转移层 37 和成像层 43 讨论的任何技术形成。在一个示例性实施方式中，底层 141 可用旋涂技术沉积在基板 30 上，由含硅低 k 介电材料形成。

参见图 12 和 13，如前面介绍图 1 所示成像层 43 和转移层 37 时所提到的，成像层 143 的蚀刻性质与转移层 137 的蚀刻性质不同。这样，可以采用修整蚀刻方法形成凸起 142。如图所示，凸起 142 按照上面参见图 3 讨论过的方式形成，但不同于图 3 中在基板 30 和特征 45 之间延伸的结构体 47，在特征 145 和底层 141 之间延伸的结构体 147。对多层结构 540 进行上述修整蚀刻加工后，

可以如前面结合图 4、5、6、7、8 和 9 所讨论的那样进行其它加工，在底层 141 中得到凹陷结构 174。虽然图中没有示出，但凹陷结构 174 可以完全穿过底层 141 而终止于基板 30。

参见图 14，在另一种实施方式中，成像层 43 可位于基板 30 之上，形成多层结构 640。成像层 43 可由有机光刻胶形成，如 Rohm & Haas of Philadelphia, PA 生产的 I-线、193 纳米和 248 纳米照相平版印刷的光刻胶。要获得对 I-线、193 纳米和 248 纳米照相平版印刷抗蚀刻剂的说明，可访问 <http://electronicmaterials.rohmhaas.com//businesses//micro/lithography/248photo.asp?caid=235>，在此引为参考。成像层 43 也可用购自 Zeon 公司（日本东京）的电子束有机光刻胶形成。要获得对电子束有机光刻胶的介绍，可访问 <http://www.zeon.co.jp/business-e/enterprise/imagelec/zep7000.html>，在此引为参考。为缩小特征 45 的宽度“ $a_1$ ”，可用各向同性蚀刻组分对成像层 43 进行有机蚀刻。但是，这可能使特征 45 形成棱角，称作多面体材料。可以如前面结合图 4、5、6、7、8 和 9 所讨论的进行额外的加工，将多层结构 640 界定的结构的形状转移到基板 30 中。但是，对多层结构 640，采用前面参见图 6 和 7 时提到的毯式蚀刻加工，可能需要过度蚀刻，以消除上面提到的多面体材料。

参见图 15，在另一种实施方式中，成像层 143 可以位于底层 141 上，形成多层结构 740，其中多层结构 740 可以用上面参照多层结构 640 时提到的方法进行加工，将多层结构 740 界定的结构形状转移到衬层 141 上。

上面介绍的本发明实施方式是示例性的。可以对上面所介绍的内容进行许多变更和改进，它们仍然在本发明的范围之内。因此，本发明的范围应当由附属权利要求及其全部等价要求确定。

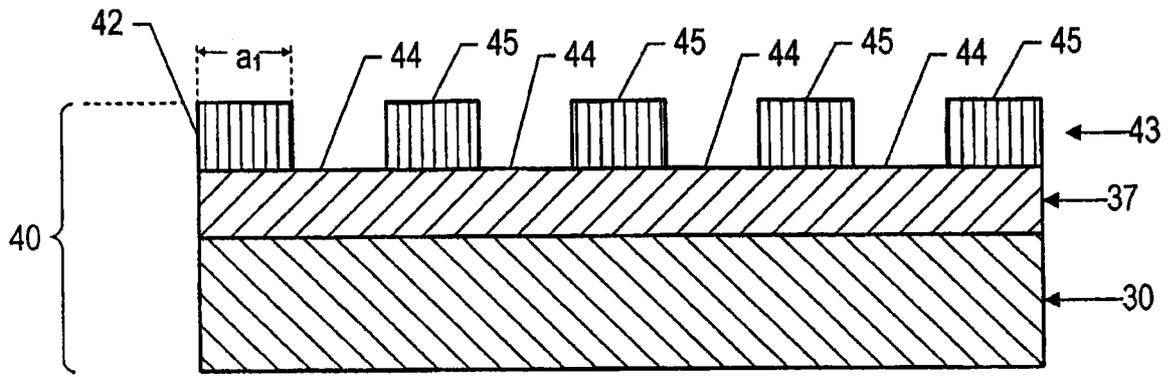


图 1

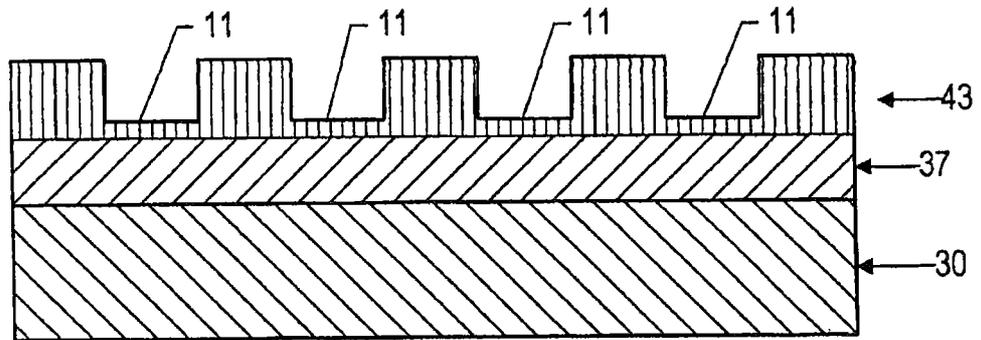


图 2

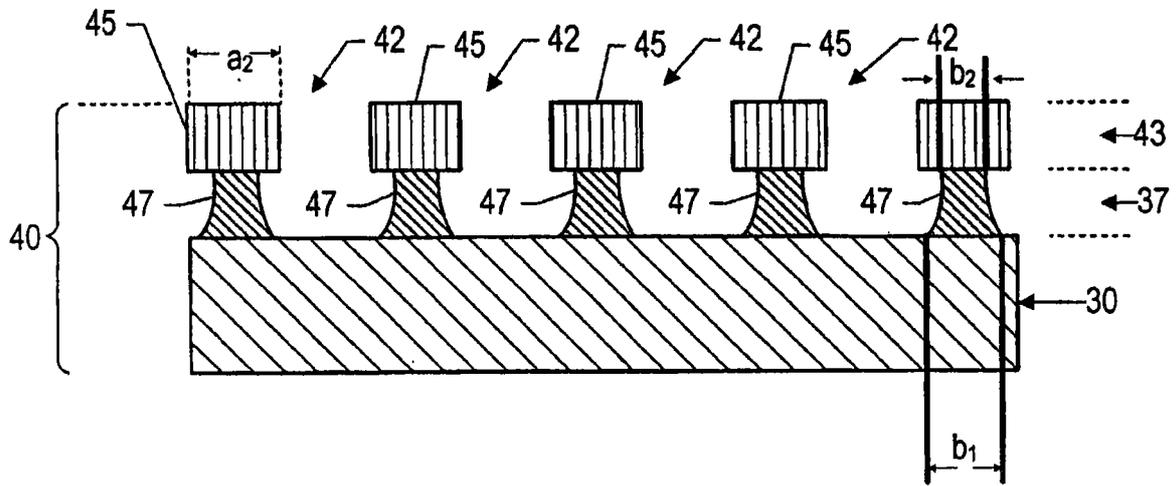


图 3

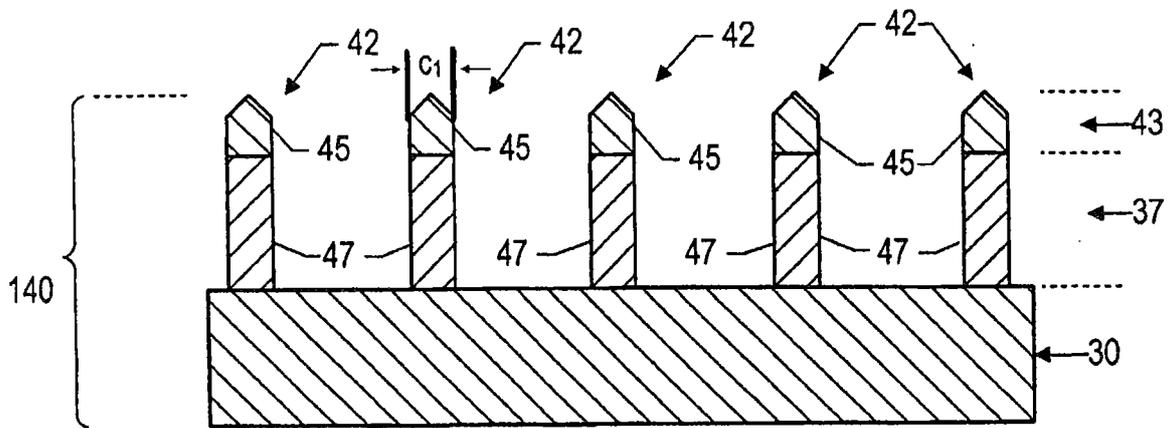


图 4

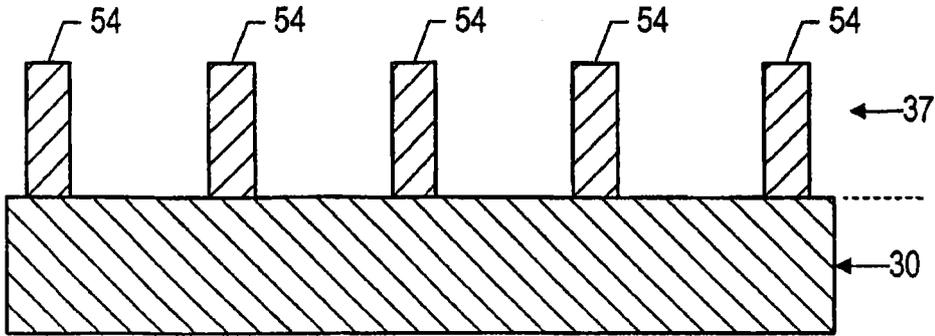


图 5

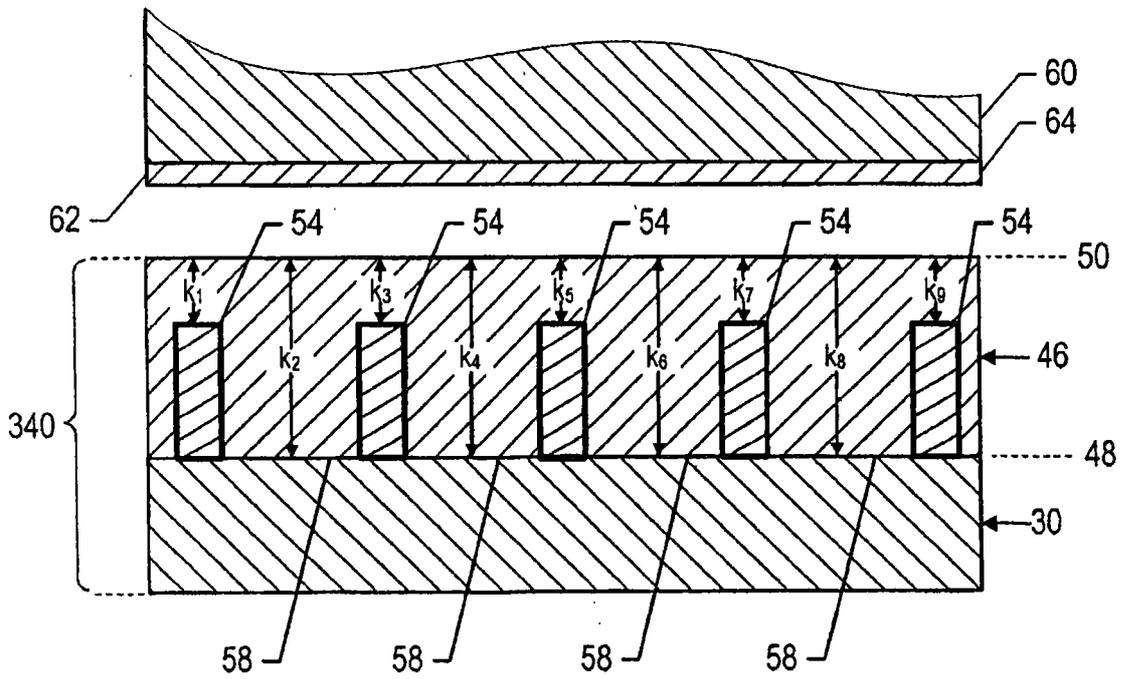


图 6

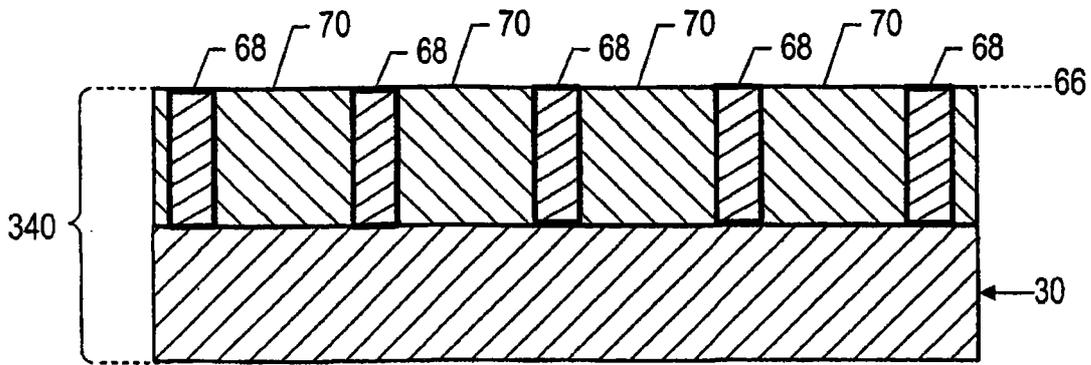


图 7

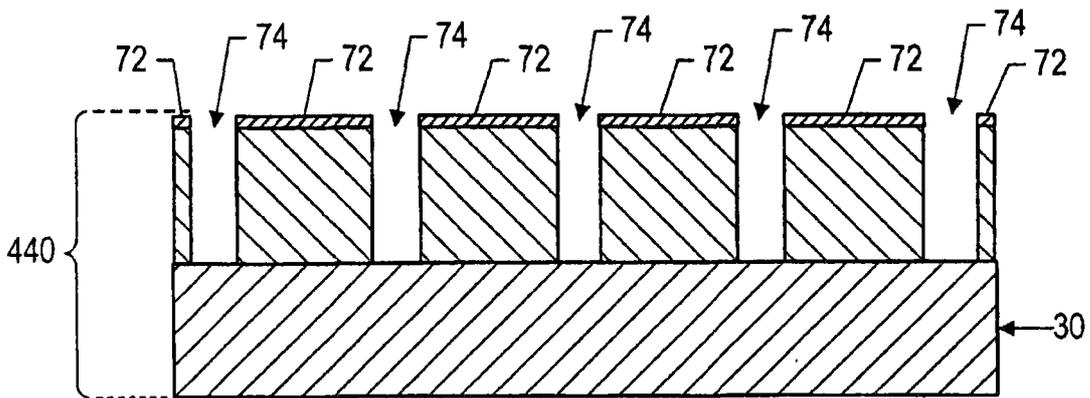


图 8

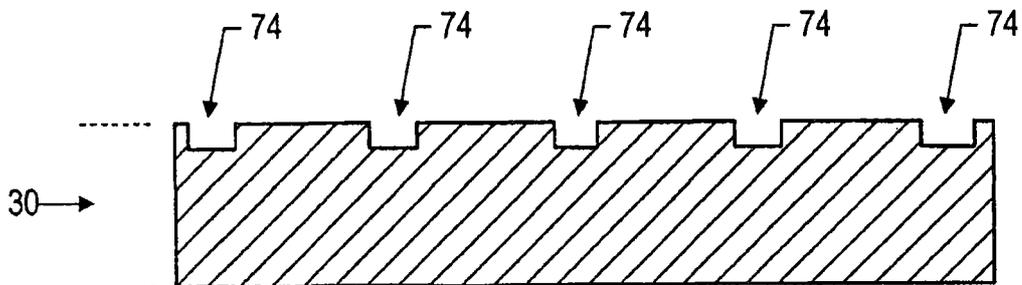


图 9

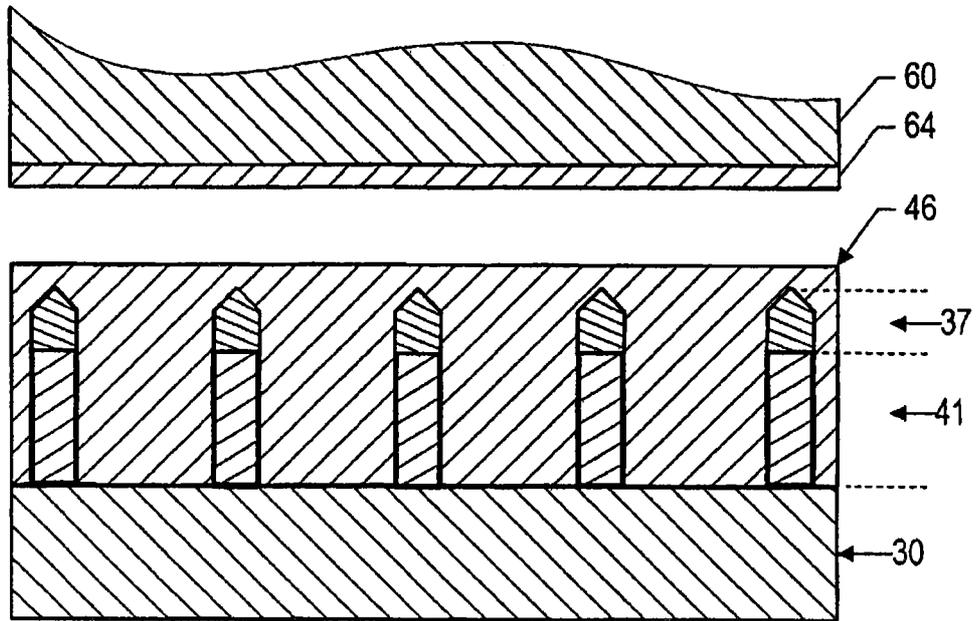


图 10

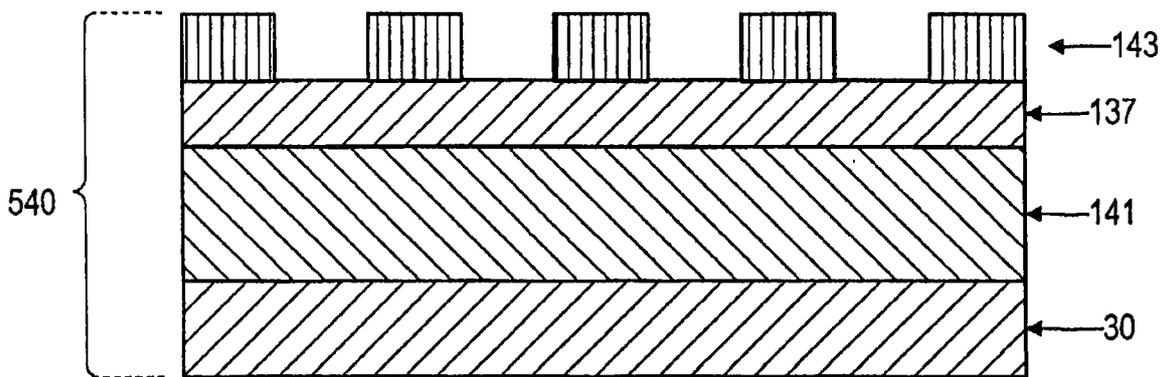


图 11

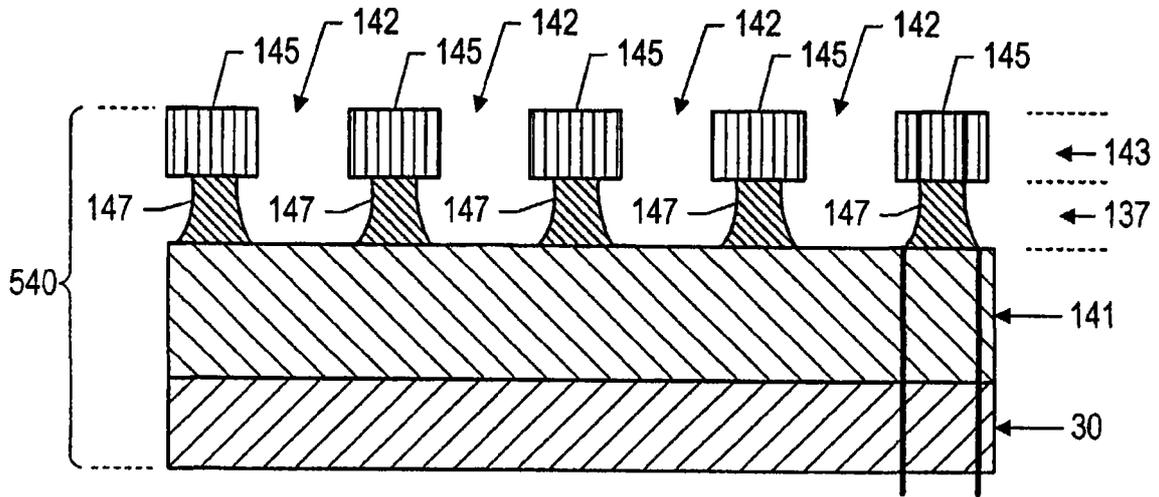


图 12

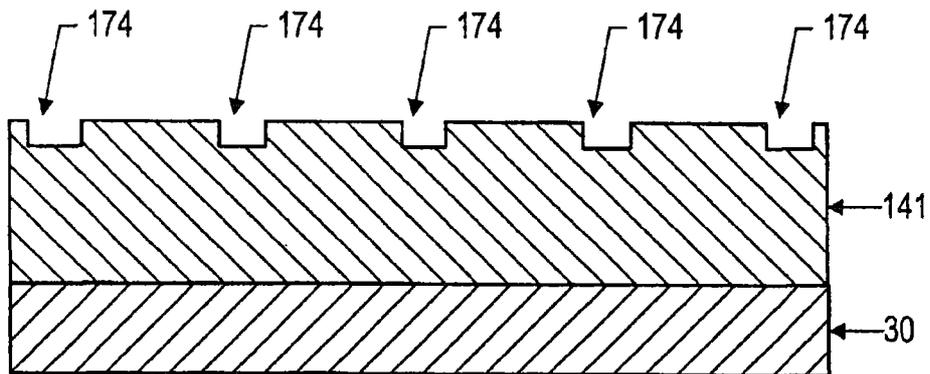


图 13

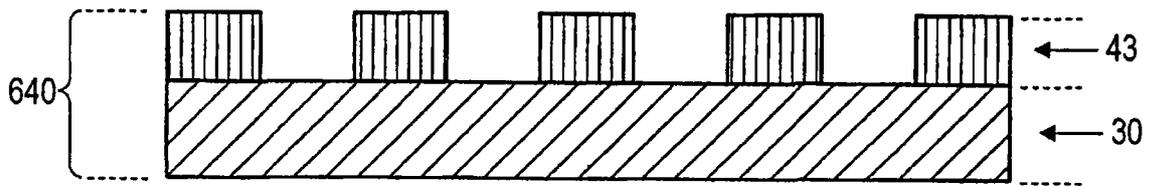


图 14

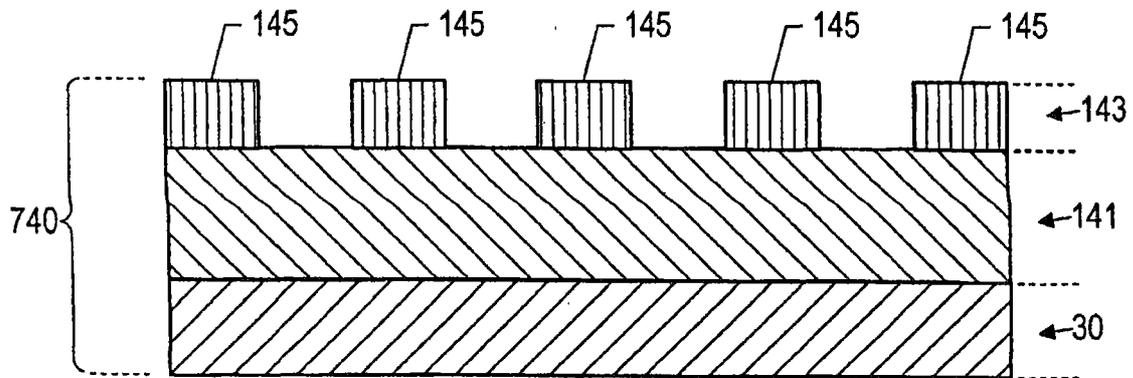


图 15