



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103943472 B

(45)授权公告日 2017.06.09

(21)申请号 201310757503.9

(22)申请日 2013.12.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103943472 A

(43)申请公布日 2014.07.23

(30)优先权数据

61/748,058 2012.12.31 US

(73)专利权人 罗门哈斯电子材料有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 徐承柏 吴承翰 郑东垣

山本芳裕

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 江磊

(51)Int.Cl.

H01L 21/266(2006.01)

H01L 21/3105(2006.01)

(56)对比文件

US 2009/0236665 A1, 2009.09.24, 说明书
第【0021】-【0024】段, 附图3-5.

CN 102347216 A, 2012.02.08, 全文.

TW 201137937 A1, 2011.11.01, 全文.

US 2009/0311490 A1, 2009.12.17, 说明书
第【0020】段、第【0039】-【0055】段, 附图1.

US 5272026 A, 1993.12.21, 全文.

审查员 周辉辉

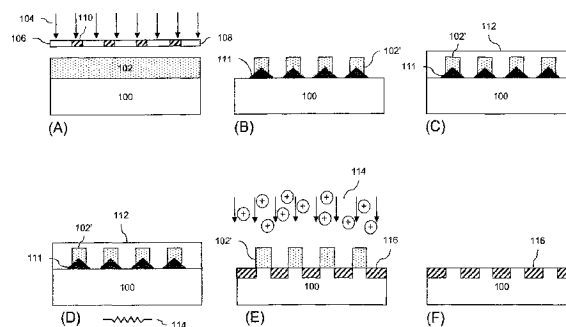
权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

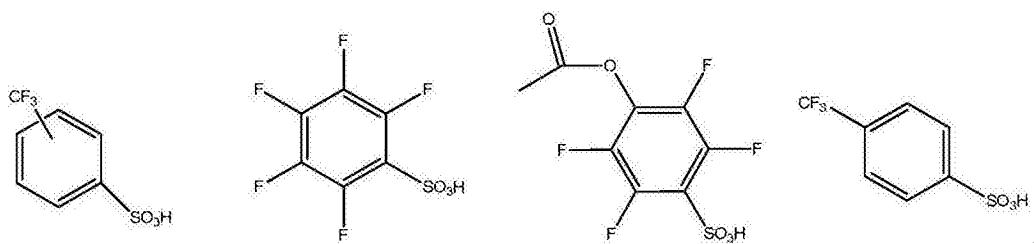
离子注入方法

(57)摘要

本发明提供了在半导体器件中形成离子注入区域的方法。该方法包括:(a)提供具有多个待进行离子注入的区域的半导体基材;(b)在半导体基材上形成一个光刻胶图案,其中所述光刻胶图案由包含具有酸不稳定性基团的基质聚合物、光生酸剂和溶剂的化学放大型光刻胶组合物形成;(c)在光刻胶图案上涂覆清除浮渣组合物,其中所述清除浮渣组合物包含:基质聚合物;游离酸,以及一种溶剂;(d)对所述涂覆的半导体基材进行加热;(e)使涂覆的半导体基材接触漂洗剂以从基材去除残留的清除浮渣组合物和浮渣;以及(f)使用所述光刻胶图案作为注入掩模,对所述半导体基材的多个区域进行注入。该方法特别适用于半导体器件的制造。



1. 在半导体器件中形成离子注入区域的方法,包括:
 - (a) 提供具有多个待进行离子注入的区域的半导体基材;
 - (b) 在半导体基材上形成光刻胶图案,其中,所述光刻胶图案由化学放大型光刻胶组合物形成,所述光刻胶组合物包含具有酸不稳定性基团的基质聚合物、光生酸剂和溶剂;
 - (c) 在光刻胶图案上涂覆清除浮渣组合物,其中,所述清除浮渣组合物包含以下物质的混合物:基质聚合物;游离酸;以及溶剂;
 - (d) 对所述涂覆的半导体基材进行加热;
 - (e) 使所述涂覆的半导体基材接触漂洗剂,以从基材去除残留的清除浮渣组合物和浮渣;以及
 - (f) 使用光刻胶图案作为注入掩模,对所述半导体基材的多个区域进行离子注入。
2. 如权利要求1所述的方法,其中,所述游离酸为芳族酸。
3. 如权利要求1所述的方法,其中,所述游离酸是非芳族酸。
4. 如权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,所述清除浮渣组合物的溶剂包括有机溶剂。
5. 如权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,所述清除浮渣组合物是一种水性溶液。
6. 如权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,所述漂洗剂包括水或碱性水溶液。
7. 如权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,所述漂洗剂包括有机溶剂或溶剂混合物。
8. 如权利要求7所述的方法,其中,所述漂洗剂还包含水。
9. 如权利要求1-3中的任一项所述的方法,其中,所述清除浮渣组合物的基质聚合物包含选自以下的基团: -OH、-COOH、-SO₃H、-SiOH基、羟基苯乙烯、羟基萘、磺酰胺、六氟异丙醇、无水物、内酯、酯、醚、烯丙胺、吡咯烷酮及其组合。
10. 如权利要求1-3中的任一项所述的方法,其中,形成光刻胶图案的步骤包括在可显影的底部抗反射层上涂覆一层光刻胶组合物,并使底部抗反射层与光刻胶图案同时暴露和显影。
11. 如权利要求2所述的方法,其中,所述芳族酸包含氟。
12. 如权利要求11所述的方法,其中,所述芳族酸选自一种或多种下述酸:



13. 如权利要求3所述的方法,其中,所述非芳族酸在酸基团的 α 位具有至少一个氟取代基。
14. 如权利要求1所述的方法,其中,所述游离酸是磺酸。

离子注入方法

背景技术

[0001] 本发明一般涉及电子器件的制造。更具体地,本发明涉及一种在半导体器件中形成离子注入区的方法。

[0002] 在半导体制造工业中,离子注入常规地用于将具有所需的导电性的杂质(或掺杂剂)引入半导体基材(如硅晶片)中。常用的杂质包括硼(p型),砷(n型)和磷(n型)。当注入到半导体中时,掺杂剂原子在退火后产生电荷载体。为p型掺杂剂产生空穴并且为n型掺杂剂产生电子,从而允许对半导体材料的导电性进行改良。从而该工艺用于对电子器件(诸如MOSFET)形成和赋予期望的特性。

[0003] 所述离子注入工艺包括由一个源产生含有离子化形式的掺杂剂的离子束,通常是以气体或固体的形式,其射向所述半导体基材的表面。为了选择性地将杂质原子引入到基材中的预定区域中,通常在离子注入之前在基材表面上形成光刻胶掩模。通过以下方式形成掩模:在基材上涂覆光刻胶层,然后通过图案化的光掩模暴露于活化辐射,然后进行显影,形成光刻胶图案。所述光刻胶图案包括使得下方的基材暴露的开口,所述开口对应所述半导体基材待进行离子注入的区域,所述基材位于所述光刻胶掩模之下的区域受到保护,免于进行注入。注入后,所述光刻胶掩模从基材剥离并且对所述基材进行退火。

[0004] 随着光刻法技术接近其分辨率极限,在所述基材表面上印刷精细的几何形状是一种挑战。作为当前一代的半导体器件所要求的非常精细的几何形状的结果是,在离子注入工艺中即使很小的变化也可以对形成的器件的电性能产生不利影响。离子注入工艺中的一个不利因素是注入掩模图案化之后,在待注入的基材的一些区域上存在光刻胶的残留物(浮渣)。这种光刻胶浮渣的存在会大大影响器件的产量。

[0005] US2011/10174774A1公开了去除图案化光刻胶浮渣的方法。该方法包括提供由图案化光刻胶覆盖的待蚀刻的材料层,用氮等离子体进行清除浮渣操作,以修整该图案化光刻胶的边缘,并使用所述清除浮渣图案化光刻胶作为掩模蚀刻所述材料层。如该文献中所描述的等离子体清除浮渣工艺不适合用于使用离子注入掩模的应用,例如,由于等离子体蚀刻工艺的复杂性和等离子体对下方的表面引发的破坏,而不适合应用。

[0006] 在本领域中需要继续改进离子注入和光刻方法以尽量减少或避免与现有技术状况相关联的问题。

发明内容

[0007] 根据本发明的第一方面,提供了在半导体器件中形成离子注入区的方法。该方法包括:(a)提供具有多个待进行离子注入的区域的半导体基材;(b)在半导体基材上形成光刻胶图案,其中所述光刻胶图案由化学放大型光刻胶组合物形成,所述光刻胶组合物包含具有酸不稳定性基团的基质聚合物、光生酸剂和溶剂;(c)在光刻胶图案上涂覆清除浮渣组合物,其中所述清除浮渣组合物包含:基质聚合物,游离酸,以及一种溶剂;(d)对所述涂覆的半导体基材进行加热;(e)使涂覆的半导体基材接触漂洗溶液,以从基材去除残留的清除浮渣组合物和浮渣;以及(f)使用光刻胶图案作为注入掩模,对所述半导体基材的多个区域

进行离子注入。根据本发明的另一个方面,提供通过本文所述方法形成的电子器件。

附图说明

[0008] 本发明将参照下面的附图予以描述,其中相同的附图标记表示相同的特征,并且其中:

[0009] 图1A-F为根据本发明在半导体器件中形成离子注入区的工艺流程。

具体实施方式

[0010] 可用于本发明方法的光刻胶清除浮渣组合物包含基质聚合物,游离酸,以及溶剂,并可以包含可选的额外的组分。当涂覆在具有光刻胶注入掩模的半导体基材上时,所述清除浮渣组合物可有利地最大程度减少或消除离子注入之前基材表面上存在的浮渣。其结果是,离子注入掺杂剂曲线不会受到不利影响,由此可以形成具有期望的电性能的器件。

[0011] 基质聚合物允许所述组合物以具有所需厚度的层形式涂覆在光刻胶图案上。这将有助于确保存在的酸的含量足以与光刻胶图案表面上的浮渣的相互作用。基质聚合物应该在工艺中所使用的清除浮渣组合物漂洗剂中具有良好的溶解性。例如,所述基质聚合物可以是可溶于水性碱性漂洗剂中,优选可溶于氢氧化季铵水溶液如氢氧化四甲铵水溶液中,或可溶于水中。为了最大限度地减少源于清除浮渣材料的残留缺损,所述清除浮渣组合物的干燥层的溶解速度应大于光刻胶图案在清除浮渣组合物漂洗剂中的溶解速率。所述基质聚合物典型地具有 $100 \text{ \AA}/\text{秒}$ 或更高的在漂洗剂中的溶解速率,优选的是 $1000 \text{ \AA}/\text{秒}$ 或更高。所述基质聚合物可溶于所述清除浮渣组合物的溶剂中。所述基质聚合物可以选自,例如,聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基胺、聚乙烯基缩醛、聚(甲基)丙烯酸以及它们的组合。优选的,所述聚合物含有一个或更多选自以下的官能团: $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SiOH}$ 、羟基苯乙烯、羟基萘、磺酰胺、六氟异丙基醇、脱水物、内酯、酯、醚、苹果酰胺、烯丙胺、吡咯烷酮以及它们的组合。

[0012] 基质聚合物在清除浮渣组合物中的含量将取决于,例如,该层的目标厚度,较高的聚合物含量用于较厚的层。基于所述清除浮渣组合物的总固体量,所述清除浮渣组合物中所述基质聚合物的含量为80-99wt%,更典型地为90-99wt%。所述聚合物的重均分子量典型地小于400000,优选地为2000-50000,更优选地为3000-10000。

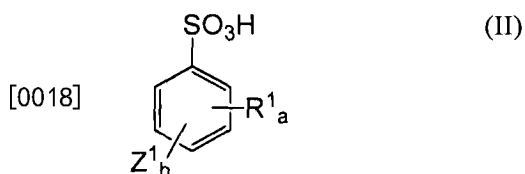
[0013] 用于清除浮渣组合物的聚合物可以是均聚物也可以是具有多种不同的重复单元的共聚物,例如,可以包含两种、三种或四种不同的重复单元。所述清除浮渣组合物包含一种或更多聚合物。适合用于清除浮渣组合物中的聚合物和单体是可商购的和/或容易地由本领域的技术人员制备的。

[0014] 所述清除浮渣组合物进一步包含一种或更多游离酸。当光刻胶浮渣的形成来自基于脱保护反应的光刻胶的情况下,游离酸在加热条件下会使得浮渣中的酸不稳定性基团的键断裂。合适的酸包括芳香族和非芳香族酸。优选地,酸是强酸,如磺酸。合适的非芳香族酸可以在酸基团的 α 位具有至少一个氟取代基。

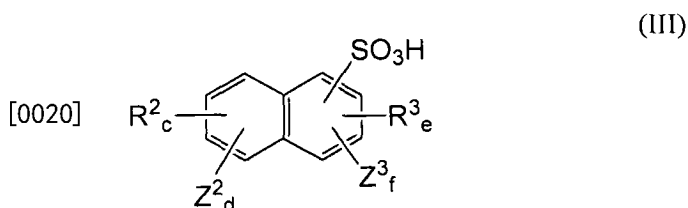
[0015] 优选的在清除浮渣组合物中使用的酸包括脂肪族和芳族结构。芳香族酸优选包含苯基、联苯基、萘基、蒽基、噻吩基或呋喃基。合适的酸包括下列式(I)-(VII)所示的化合物:

[0016] $\text{R}^0\text{ASO}_3\text{H}$ (I)

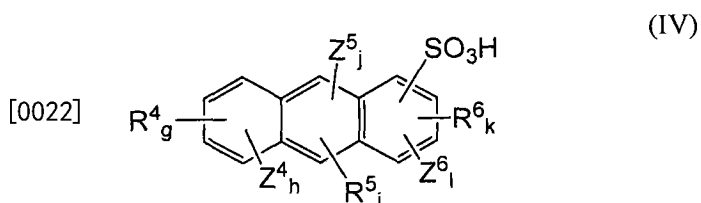
[0017] 其中： R^0 是具有1-30个碳原子、优选1-15个碳原子的直链，支链或环状烷基，所述烷基任选地被取代，例如，被氟原子或羟基取代；A是单键、醚基、硫醚基、羰基、酯基、酰氨基、亚磺酰氨基、氨基甲酸酯基、脲基，任选被取代的亚烷基，例如，所述亚烷基被以下基团取代：氟原子或羟基或它们的组合；



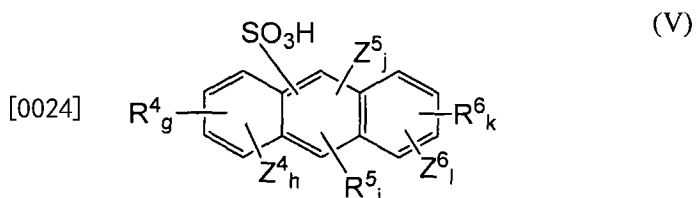
[0019] 其中： R^1 独立地表示取代或未取代的C1-C20烷基，取代或未取代的C5-C20芳基或它们的组合，任选地含有一个或多个选自以下的基团：羰基、羧基、亚磺酰氨基、醚、硫醚基、取代或未取代的亚烷基，或它们的组合； Z^1 独立地表示选自以下的基团：羧基、羟基、硝基、氰基、C1至C5烷氧基，甲酰基和磺酸；a和b独立地为0-5的整数；a+b为5或更小；



[0021] 其中： R^2 和 R^3 分别独立地代表取代或未取代的C1-C20烷基，取代或未取代的C5-C16芳基或它们的组合，任选地含有选自以下的基团：羰基、羧基、亚磺酰氨基、醚、硫醚基，取代或未取代的亚烷基，或它们的组合； Z^2 和 Z^3 分别独立地表示选自以下的基团：羧基、羟基、硝基、氰基，C1至C5烷氧基、甲酰基和磺酸；c和d独立地为0-4的整数；c+d为4或更小；e和f独立地为0-3的整数，e+f为3或更小；

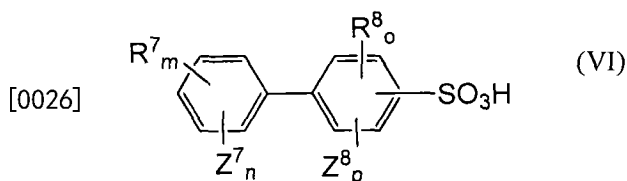


[0023] 其中： R^4 ， R^5 和 R^6 各自独立地表示取代或未取代的C1-C20烷基，取代或未取代的C5-C12芳基或它们的组合，任选地含有选自以下的一种或多种基团：羰基、羧基、亚磺酰氨基、醚、硫醚、取代或未取代的亚烷基，或它们的组合； Z^4 ， Z^5 和 Z^6 分别独立地代表选自以下的基团：羧基、羟基、硝基、氰基、C1至C5烷氧基、甲酰基和磺酸；g和h分别为0-4的整数；g+h为4或更小；i和j独立地为整数0-2，i+j为2或更小；k和l独立地为0-3的整数，k+l是3或更小；

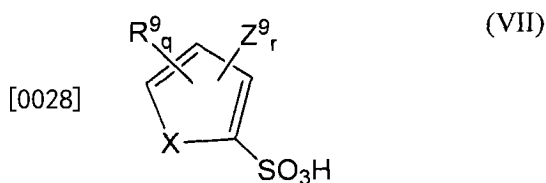


[0025] 其中： R^4 ， R^5 和 R^6 分别独立地表示取代或未取代的C1-C20烷基，取代或未取代的C5-C12芳基或它们的组合，任选地含有一种或多种选自以下的基团：羰基、羧基、亚磺酰氨基、醚、硫醚、取代或未取代的亚烷基、或它们的组合； Z^4 ， Z^5 和 Z^6 分别独立地代表选自以下的基团：羧基、羟基、硝基、氰基、C1至C5烷氧基，甲酰基和磺酸；g和h分别是0到4的整数；g+h

为4或更小; i和j独立地为0-1的整数; i+j为1或更小; k和l独立地为0-4的整数; k+l为4或更少;



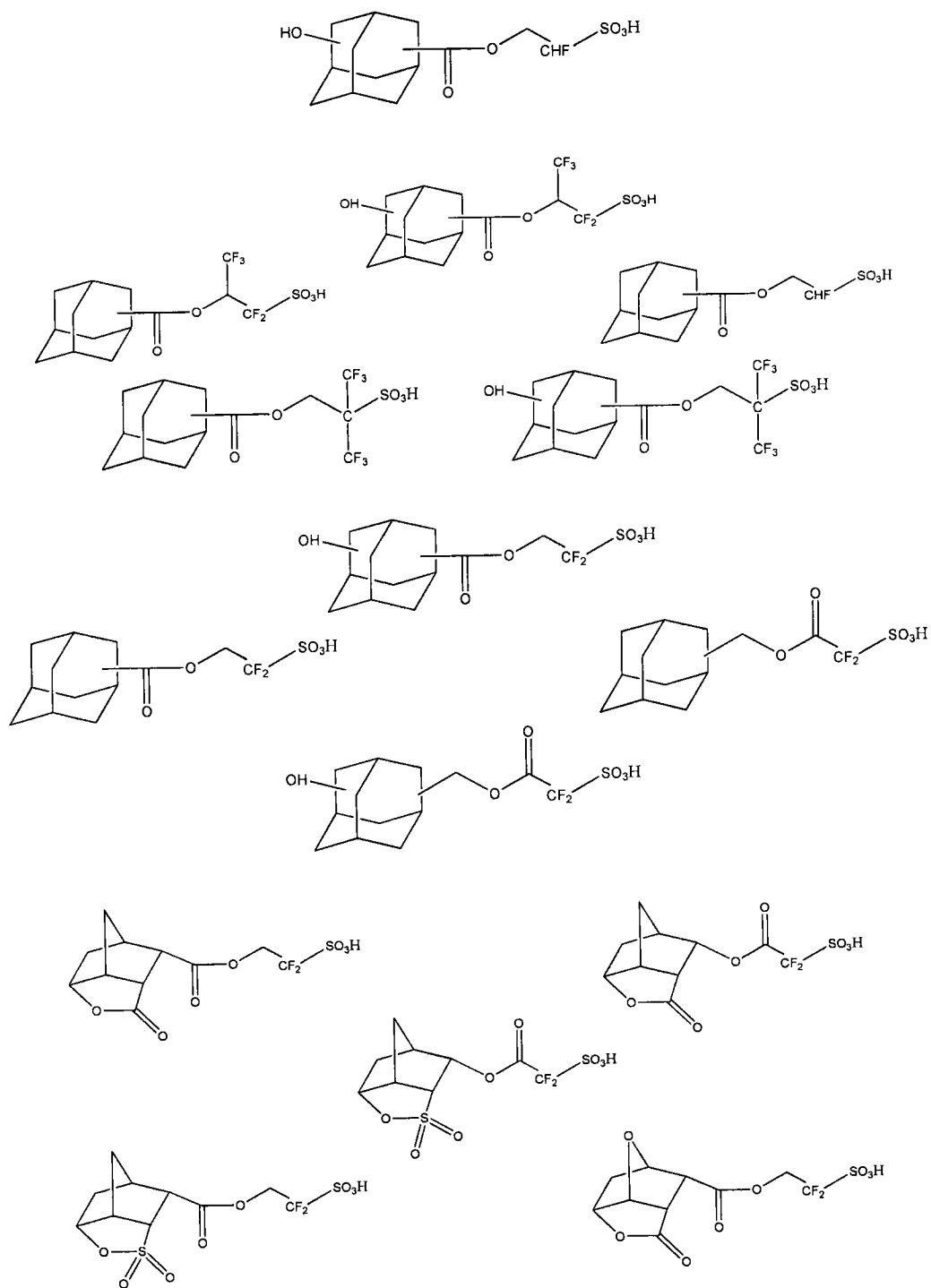
[0027] 其中: R^7 和 R^8 分别独立地代表取代或未取代的C1-C20烷基、取代或未取代的C5-C14芳基或它们的组合, 任选地含有一个或多个选自以下的基团: 羰基、羧基、亚磺酰氨基、醚基、硫醚基、取代或未取代的亚烷基, 或它们的组合; Z^7 和 Z^8 分别独立地代表选自羧基、羟基、硝基、氰基、C1-C5烷氧基、甲酰基和磺酸的基团; m和n独立地为整数0-5; m+n为5或更小; o和p独立地为0-4的整数; o+p为4或更小;



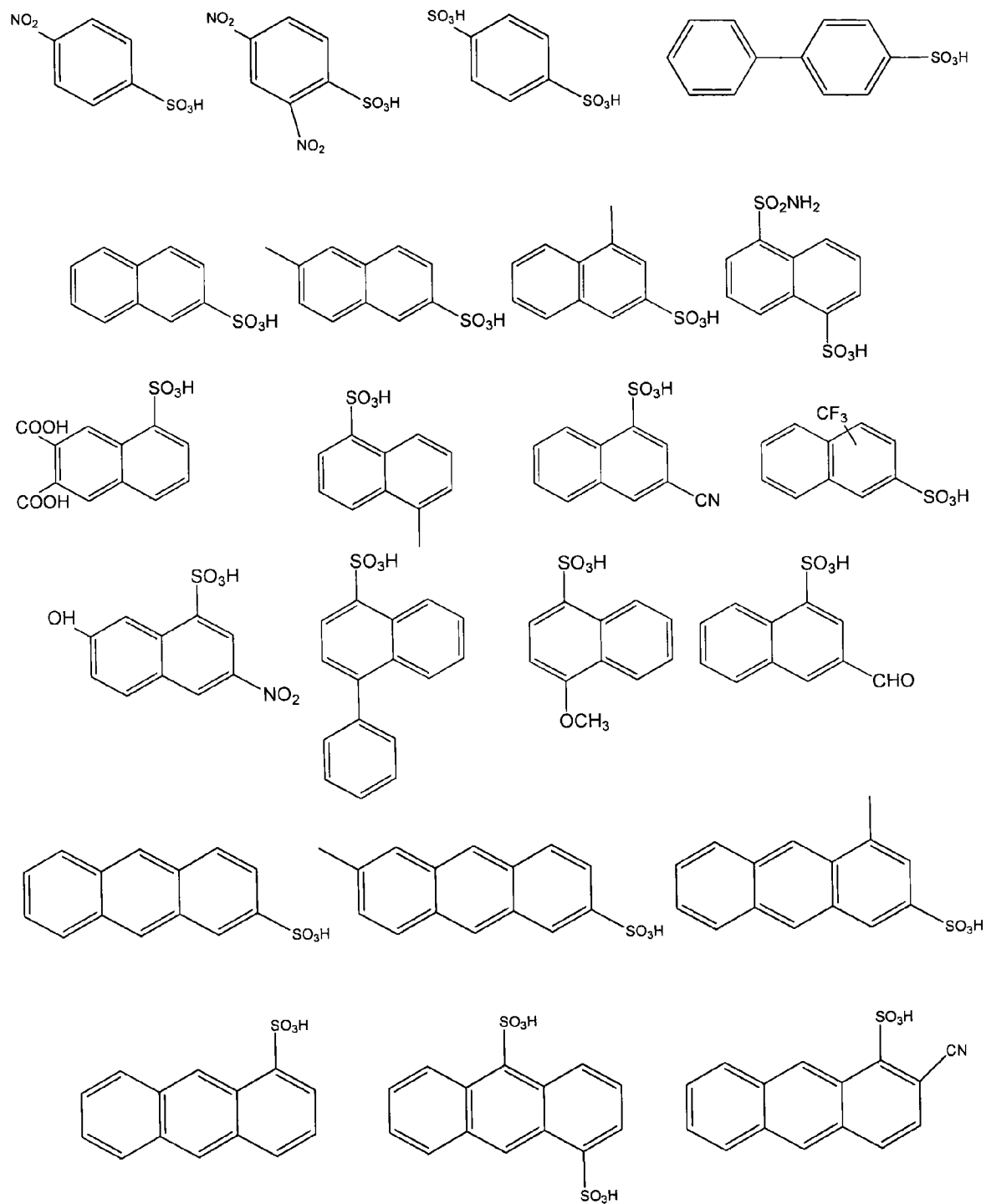
[0029] 其中: X是O或S; R^9 独立地代表取代或未取代的C1-C20烷基、取代或未取代的C5-C20芳基或它们的组合, 任选地含有一个或多个选自以下的基团: 羰基、羧基、亚磺酰氨基、醚基、硫醚基、取代或未取代的亚烷基, 或它们的组合; Z^9 独立地表示选自以下的基团: 羧基、羟基、硝基、氰基、C1-C5烷氧基、甲酰基和磺酸; q和r独立地为0-3的整数, q+r为3或更小。对于上述结构, 应明确的是, R^1 - R^9 基可以任选地与它们各自相连的环一起形成稠环结构。

[0030] 合适的酸包括, 例如: CF_3SO_3H , $C_4F_9SO_3H$, $CH_3CH_2CF_2CF_2SO_3H$, $HOCH_2CH_2CF_2CF_2SO_3H$,

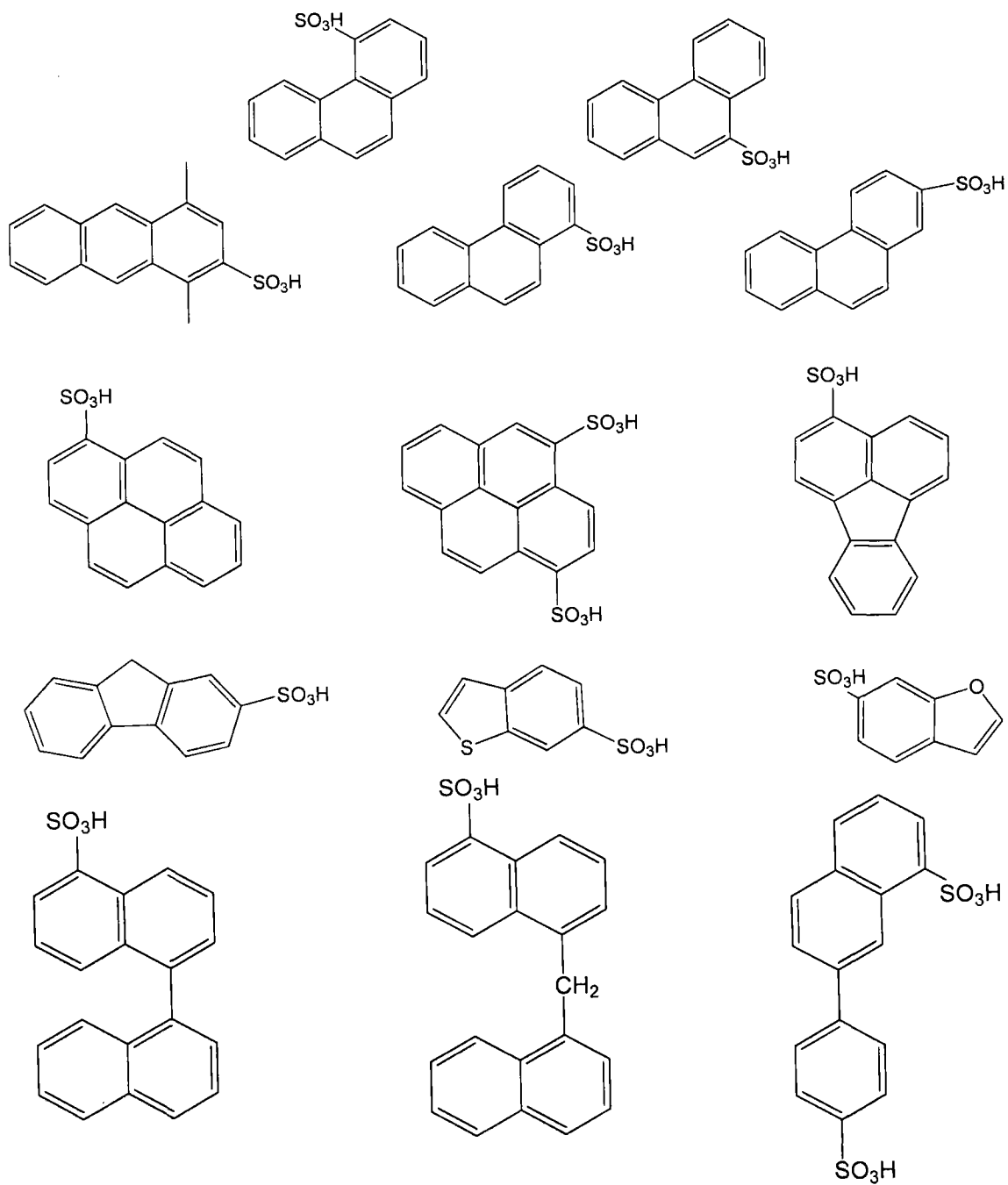
[0031]



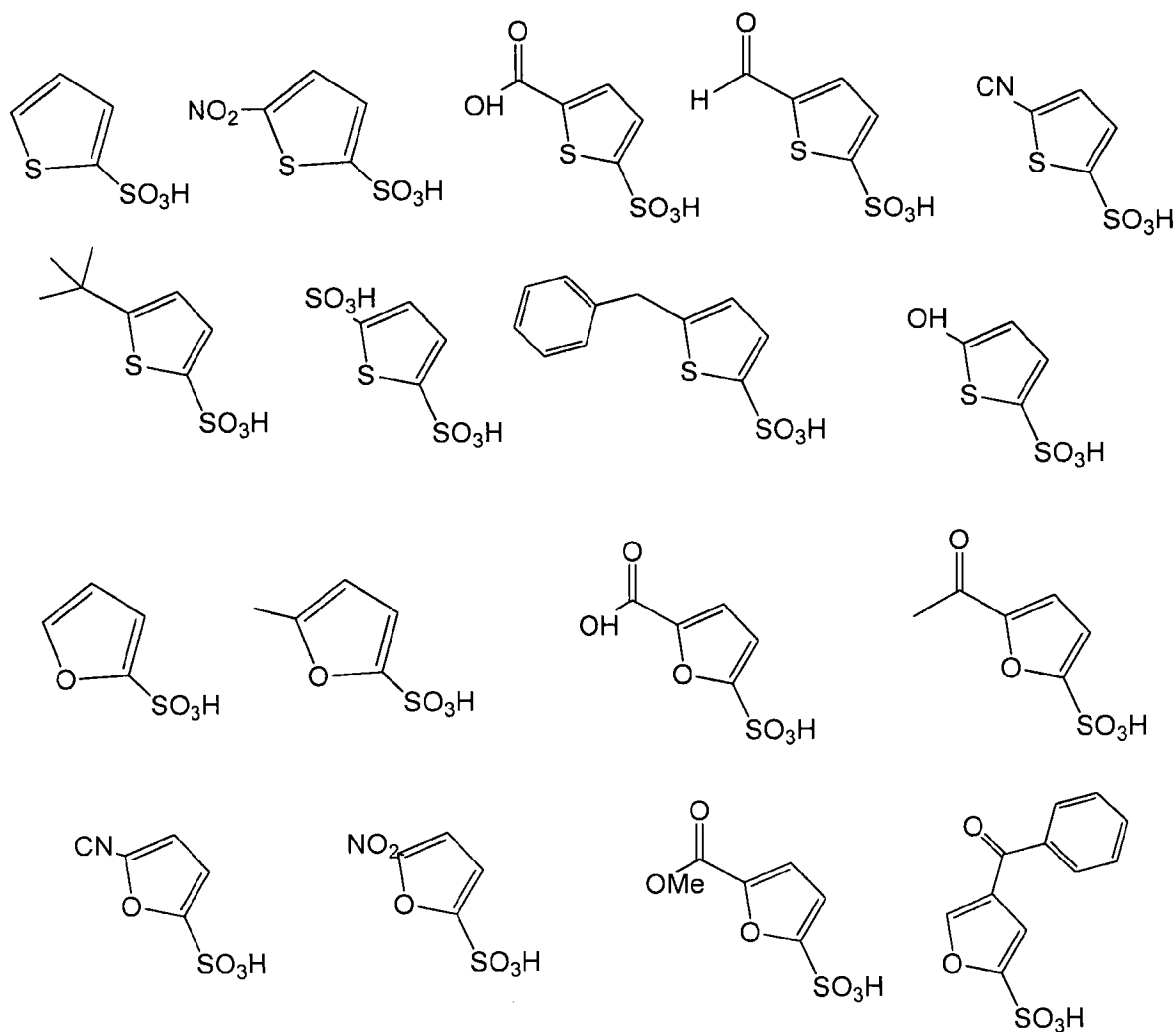
[0033]



[0034]



[0035]



[0036] 基于所述清除浮渣组合物的总固体量,所述清除浮渣组合物中所述酸的含量通常为0.1-20wt%。

[0037] 所述清除浮渣组合物进一步包含溶剂或溶剂混合物。对于所述清除浮渣组合物的非溶剂组分,合适的溶剂材料使得配制得到的清除浮渣组合物具有很好的溶解性特征,但不会明显地溶解下方的光刻胶图案,以尽可能减少互混。溶剂典型地选自水、水溶液、有机溶剂和它们的混合物。使得用于清除浮渣组合物的有机溶剂包括,例如:醇,如直链、支链或环状C₄-C₉一元醇,例如1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、2-甲基-1-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、4-甲基-2-戊醇、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇和4-辛醇;2,2,3,3,4,4-六氟-1-丁醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊醇与2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-己醇,以及C₅-C₉氟化二醇如2,2,3,3,4,4-六氟1,5-戊二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇和2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟-1,8-辛二醇;烷基酯,例如乙酸烷基酯,如乙酸正丁酯,丙酸酯,如丙酸正丁酯、丙酸正戊酯、丙酸正己酯和丙酸正庚酯,以及丁酸的烷基酯,如丁酸正丁酯、丁酸异丁酯和异丁酸异丁酯;酮,如2,5-二甲基-4-己酮和2,6-二甲基-4-庚酮;脂族烃,例如正庚烷、正壬烷、正辛烷、正癸烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、3,3-二甲基己烷和2,3,4-三甲基戊烷和氟化的脂族烃,如全氟庚烷;醚,如异戊醚和二丙二醇单甲基醚;以及含有1种或多种以上溶剂的混合物。在这些有机溶剂中,醇、脂族烃

和醚是优选的。基于所述清除浮渣组合物的量,所述清除浮渣组合物中的溶剂组分含量通常为90-99wt%。

[0038] 所述清除浮渣组合物可包含任选的添加剂,并优选不含交联剂,因为此种材料可能会导致光刻胶图案尺寸的增大,并且可能对浮渣去除造成干扰。作为任选的添加剂,所述清除浮渣组合物可包含能够与基材上的浮渣发生反应,使浮渣可溶于有机溶剂漂洗剂的组分。所述任选的成分优选地含有选自以下的官能团:-OH、-NH、-SH、酮、醛、-SiX(其中X是卤素)、乙烯基醚、及它们的组合。不希望受任何特定理论的束缚,但认为该组分扩散到浮渣中并且与浮渣的羧酸基团反应。该反应导致在所述表面极性的变化,使该表面可溶于有机溶剂中。这个部件可以用于以下情况:例如当所述光刻胶图案可通过负性显影(NTD)形成时,其中所述图案由含有酸不稳定性基团的光刻胶的未曝光部分组成。如果使用这样的组分,基于所述清除浮渣组合物的总固体量,所述组分的含量通常为0.1-10wt%。

[0039] 所述清除浮渣组合物可进一步包含表面活性剂。典型的表面活性剂包括那些表现出两亲性质的表面活性剂,即它们可以同时具有亲水性和疏水性。两性表面活性剂具有一个或多个亲水头部基团和长疏水性尾部,所述亲水性头部基团对水具有强亲核性,所述长疏水性尾部亲有机物质并且是斥水的。合适的表面活性剂可以是离子型(即,阴离子型、阳离子型)或非离子型的。表面活性剂的进一步的例子包括硅酮表面活性剂,聚(氧化烯)表面活性剂和含氟化合物表面活性剂。合适的非离子型表面活性剂包括,但不限于,辛基和壬基苯酚乙氧基化物如TRITON®X-114、X-100、X-45、X-15和支化仲醇乙氧基化物如TERGITOL™ TMN-6(陶氏化学公司,米德兰,美国密歇根州)。又一示例性的表面活性剂包括醇(伯醇和仲醇)乙氧基化物、胺乙氧基化物、葡糖苷、葡糖胺、聚乙二醇、聚(乙二醇-共-丙二醇)或在以下参考文献中公开的其他表面活性剂:McCutcheon的“乳化剂和洗涤剂”,2000年出版,美国新泽西州格伦若克的糖果制造商出版公司(McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, North American Edition for the Year 2000 published by Manufacturers Confectioners Publishing Co. of Glen Rock, N.J.)。作为炔二醇衍生物的非离子型表面活性剂也可以是合适的。这类表面活性剂可以购自美国宾夕法尼亚州艾伦镇市的空气产品和化学品有限公司(Air Products and Chemicals, Inc. of Allentown, PA),以商品名SURFYNOL®和DYNOL®出售。其他合适的表面活性剂包括其它聚合化合物,如三嵌段E0-P0-E0共聚物PLURONIC®25R2, L121、L123、L31、L81、L101和P123(巴斯夫公司)。如果使用这样的表面活性剂和其它任选的添加剂,基于所述清除浮渣组合物的总固体量,所述表面活性剂和其它任选的添加剂的含量通常很小,例如占组合物的0.01-10wt%。

[0040] 所述清除浮渣组合物可以下列已知步骤来制备。例如,可以通过将组合物的固体组分溶解在溶剂组分中来制备所述组合物。该组合物所需的总固体含量将取决于各种因素,如所希望的最终层厚度。优选地,所述清除浮渣组合物的固体含量基于所述组合物的总重量为1-10wt%,更优选为1-5wt%。

[0041] 下面将参照图1A-F描述本发明的工艺,图中显示了使用如本文所述的光刻胶清除浮渣组合物在半导体期间中形成离子注入区的示例性工艺流程。图1A为半导体基材100的横截面。该基材可以是以下的材料:诸如半导体,如硅或化合物半导体(例如,III-V或II-VI),玻璃、石英、陶瓷、铜等材料。典型地,基材是半导体晶片,例如单晶硅或化合物半导体晶片,并可能有一个或多个层和形成在其表面上图案化特征体。形成层的基材的部分可以

包括,例如,一个或多个导电层,例如以下材料的层:铝、铜、钼、钽、钛、钨、合金、这些金属的氮化物或硅化物,掺杂的无定型硅或掺杂的多晶硅,一个或多个电介质层,如以下材料的层:氧化硅、氮化硅、氮氧化硅或金属氧化物,半导体层,如单晶硅,以及这些材料的组合。这些层可通过各种技术来形成,例如化学气相沉积(CVD)、如等离子增强CVD、低压CVD或外延生长,物理气相沉积(PVD)如溅射或蒸发,或者电镀。

[0042] 离子注入区典型地通过半导体制造过程形成若干次。待离子注入的区域可存在于基体基材材料本身内,或位于形成于基材材料的层上方的层内。典型的离子注入区域包括,例如,阱、源/漏区、晶体管的沟道区、轻度掺杂漏极(LDD)、器件隔离区、接触孔注入区等。

[0043] 将化学放大型光敏性组合物形成的光刻胶层102涂覆在基材上,所述化学放大型光敏性组合物包含具有酸不稳定性基团的基质聚合物。光刻胶组合物可通过旋涂、浸涂、辊涂或其他常规涂覆技术施涂到基材上。其中,通常采用旋涂。对于旋涂,可以根据所使用的具体涂覆设备,涂覆液的粘度,涂覆工具的速度和旋涂所允许的时间量调节涂覆液中的固体含量,从而提供所需的膜厚度。光刻胶层102典型的厚度为约500-3000 Å。

[0044] 光刻胶层102可以接着进行温和的烘烤以减少该层中的溶剂的含量,从而形成一个无粘性的涂层,并且提高层对基材的附着力。该温和烘烤可在热板上或在烘箱中进行,通常使用热板。所述温和烘烤的温度和时间将取决于,例如,光刻胶的具体材料和厚度。典型的温和烘烤是在约90-150℃的温度下进行,烘烤时间约30-90秒。

[0045] 可能需要在基材上方、在待涂覆的光刻胶层之上或之下设置抗反射涂层,以减少光刻胶曝光过程中入射辐射的反射。这种涂层可以改善焦深、曝光范围、线宽均匀性和CD控制。因为离子注入过程的完整性在很大程度上取决于进行离子注入的表面的质量,优选的是,进行离子注入的表面没有收到破坏,所述破坏指的是在光刻胶显影之后,对无机底部抗反射涂层(BARC)材料进行等离子体刻蚀时可能发生的破坏。因此,当需要抗反射材料时,优选在光刻胶图案下方使用有机可显影BARC(DBARC)层和/或在光刻胶图案上方使用顶部抗反射涂层(TARC)。这些材料的优点在于,它们可以从基材去除,而不会在蚀刻过程中使得基材待离子注入的区域暴露于等离子体蚀刻而造成等离子体蚀刻引发的破坏。这样的材料可以在对光刻胶层进行显影的时候从基材上移除。因为一些DBARC材料是光敏性的,这样的位于光刻胶层下方的DBARC层可与光刻胶层同时曝光,并且使用相同的显影剂与光刻胶层同时图案化。合适的DBARC材料和使用方法是本领域已知的,描述于例如美国申请公开号US2011/0003250A1和美国专利US7824837B2和US8088548B2中。适合的TARC材料可溶于显影剂,因此可以在光刻胶显影时除去,这样的TARC材料也是本领域已知的,并描述于例如,美国专利US5750312中。

[0046] 如果光刻胶层102用浸没式光刻工具曝光,例如使用193nm的浸没式扫描器曝光,可以在光刻胶层上方设置浸渍顶涂层。可以使用这样的顶涂层作为浸没流体和下方的光刻胶层之间的屏障,以及提供抗反射性能。以这种方式,可以尽可能减少或消除以下问题:光刻胶组合物的组分被溶出而混入浸没流体中,这可能造成光学透镜污染,浸没流体的有效折射率和透射性质的变化。合适的顶涂层组合物及其用途是本领域已知的,例如,如美国专利US8012666B2和US8241832B2所述。

[0047] 光刻胶层102接着通过第一掩模106对活化辐射104曝光,在曝光和未曝光区域之间造成溶解度差异。本文中描述的“用能够使得组合物活化的辐射对光刻胶组合物曝光”表

示所述辐射能够在光刻胶组合中形成潜像。该光掩模具有透光区域和不透光区域108, 110, 这些区域分别对应于光刻胶层将要用活化辐射曝光的区域和不要用活化辐射曝光的区域。所述活化辐射的曝光波长可以是例如小于400纳米, 小于300纳米或者小于200纳米, 如193nm, 或具有EUV波长, 或者可以采取电子束辐射的形式。曝光能量通常约为10-80mJ/cm², 取决于曝光工具和光敏组合物的组分。

[0048] 光刻胶层102曝光之后, 进行曝光后烘烤(PEB)。PEB可以例如在热板上或在烘箱中进行。PEB条件将取决于, 例如, 特定的光刻胶组成和层厚度。所述PEB典型地是在约80℃-150℃的温度下进行约30-90秒的时间。由此通过极性转变和未转变区域(分别对应于曝光和未曝光区域)之间的边限定出潜像。光刻胶图案的特征体的几何形状没有限制, 对应于待离子注入和不进行离子注入的基材区域的几何形状。

[0049] 光刻胶层102接着进行显影以除去所述层的曝光区域, 留下未曝光的区域, 形成如图1B所示的具有多个特征体的光刻胶图案102'。图中所示的过程是一个正性显影(PTD)的方法。该PTD显影剂通常是含水碱性显影剂, 例如氢氧化季铵溶液, 例如氢氧化四烷基铵溶液, 如0.26当量浓度(N)(2.38wt%)的四甲基氢氧化铵(TMAH)。或者, 可以使用合适的有机溶剂显影剂进行负性显影。NTD导致光刻胶层的未曝光区域的去除, 留下曝光区域(这些区域由于极性反转而被留下)。合适的NTD显影剂包括, 例如, 选自酮类、酯类、醚类、烃类以及它们的混合物的溶剂。其他合适的溶剂包括用于光刻胶组合物的那些溶剂。显影剂优选是2-庚酮或乙酸丁酯, 如乙酸正丁酯。

[0050] 光刻胶层的显影可能会导致在基材表面上, 在光刻胶图案102'的边缘处存在光刻胶浮渣111。光刻胶浮渣111是不希望存在的, 因为其会使得离子注入过程中掺杂剂分布曲线和形成的器件的电学性质发生改变背离目标值。

[0051] 如图1C所示, 在光刻胶图案102'之上形成本文所描述的清除浮渣组合物的层112。所述清除浮渣组合物通常通过旋涂施涂到基材上。可以基于所使用的具体涂覆设备、涂覆液的粘度、涂覆装置的速度、旋涂允许的时间长短, 对所述清除浮渣组合物的固体含量进行调整, 以提供所需的薄膜厚度。清除浮渣组合物层112的典型厚度是从200-1500Å。

[0052] 如图1D所示, 基材接着进行烘烤以除去所述清除浮渣组合物层112中的溶剂, 以允许游离酸扩散到光刻胶浮渣111中, 并且在光刻胶浮渣中产生改变极性的反应。所述烘烤可以在热板上或在烘箱114中进行, 通常是用热板。合适的烘烤温度高于50℃, 例如, 高于70℃, 高于90℃, 高于120℃或高于150℃, 优选在70-160℃的温度下烘烤约30-90秒的时间。通常采用单烘烤步骤, 也可以使用多步骤烘烤。

[0053] 所述基材接着与漂洗剂接触以从基材除去残留的清除浮渣组合物和光刻胶浮渣。所述漂洗剂通常是水、碱性水溶液或有机溶剂或溶剂混合物, 并且可以包含附加的任选组分, 例如如上所述的表面活性剂。合适的碱性水溶液包括, 例如, 氢氧化季铵溶液, 例如氢氧化四烷基铵溶液, 如0.26当量浓度(N)(2.38wt%)的四甲基氢氧化铵(TMAH)。合适的有机溶剂包括, 例如, 选自酮、酯、醚、烃以及它们的混合物的溶剂。合适的酮溶剂包括, 例如, 丙酮、2-己酮、5-甲基-2-己酮、2-庚酮、4-庚酮、1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、二异丁基酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮。合适的酯溶剂包括, 合适的酯的溶剂包括, 例如, 乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸戊酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸

酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯和乳酸丙酯。合适的醚溶剂包括,例如,二噁烷、四氢呋喃和二醇醚溶剂,例如,乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、三甘醇单乙醚和甲氧基甲基丁醇。合适的酰胺溶剂包括,例如,N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺和N,N-二甲基甲酰胺。合适的烃溶剂包括,例如,芳族烃溶剂如甲苯和二甲苯。此外,可以使用这些溶剂的混合物,或者使用以上所述的一种或多种溶剂与不同于上述溶剂的容积的混合物,或者一种或多种上述溶剂与水的混合物。其它合适的溶剂包括用于光刻胶组合物中的那些溶剂。

[0054] 如图1E所示,将具有无浮渣表面的基材100引入离子注入装置中,在该离子注入装置中产生离子束118,并使其与基材100接触。杂质通常是n型(例如,磷或砷)或p型(例如硼),以源产生的离子化物质的形式存在于离子束中,所述源是例如:气态源,如膦、肿或三氟化硼,或者是固态源,如固体砷或磷。来自离子束的杂质原子被选择性地引入到基材100中,从而在基材的未被光刻胶图案102'覆盖的区域中形成掺杂区域120。

[0055] 在离子注入工艺之后,将所述光刻胶图案102'从基材的表面剥离。用于从该基材剥离光刻胶图案102'的合适技术和化学物质是公知的现有技术。例如可以用氧等离子体除去所述光刻胶图案,在标准的水性清洁化学试剂(例如RCA (SC1+SC2) 湿式化学清洗)中除去任意剩余的残余物,。从基材表面除去光刻胶图案后,通常对基材进行热退火处理,例如,对注入工艺过程中引起的基材中的损伤进行修复并且对掺杂原子进行激活。退火技术是本领域已知的,包括在升高的温度下加热所述晶片一段时间,以修复注入工艺所造成的基材的损伤。退火通常是在快速热处理器或扩散炉中,在惰性气体气氛中进行的。退火条件将取决于,例如,掺杂剂材料,在其中的注入掺杂剂的材料和所需的掺杂剂分布曲线。所得结构示于图1F中。

[0056] 以下的非限制性实施例用于举例说明本发明。

[0057] 实施例

[0058] 光刻胶清除浮渣组合物

[0059] 实施例1:PDC-1

[0060] 将2.167克甲基丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸的共聚物(77/23重量比),0.033克对甲苯磺酸一水合物,和97.8克4-甲基-2-戊醇混合在一起,直到所有成分溶解。将所得混合物用0.2微米的尼龙过滤器过滤。

[0061] 实施例2:PDC-2

[0062] 将2.143克甲基丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸共聚物(77/23重量比),0.057克十二烷基苯磺酸和97.8克4-甲基-2-戊醇混合在一起,直到所有成分溶解。将所得混合物用0.2微米的尼龙过滤器过滤。

[0063] 实施例3:PDC-3

[0064] 将2.160克甲基丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸(77/23重量比)的共聚物,0.04克樟脑磺酸和97.8克4-甲基-2-戊醇混合在一起,直到所有成分溶解。将所得混合物用0.2微米的尼龙过滤器过滤。

[0065] 实施例4:PDC-4

[0066] 将2.148克甲基丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸(77/23重量比)的共聚物,0.052克全氟

丁烷磺酸和97.8克4-甲基-2-戊醇混合在一起,直至所有组分溶解。将所得混合物用0.2微米的尼龙过滤器过滤。

[0067] 实施例5:PDC-5

[0068] 将2.162克甲基丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸(77/23重量比)的共聚物,0.033克对甲苯磺酸,0.006克PF656表面活性剂和97.8克4-甲基-2-戊醇混合在一起,直到所有成分溶解。将所得混合物用0.2微米的尼龙过滤器过滤。

[0069] 实施例6:PDC-6

[0070] 将2.162克甲基丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸(77/23重量比)的共聚物,0.033克对甲苯磺酸,0.006克Surfynol420表面活性剂混合在一起,直到所有成分溶解。将所得混合物用0.2微米的尼龙过滤器过滤。

[0071] 光刻工艺

[0072] 实施例7(比较例)

[0073] 在TEL Clean Track Lithius i+(Tel Clean Track)上,将EPIC2096ArF光刻胶(罗门哈斯电子材料有限责任公司,马萨诸塞州马尔伯勒市(Rohm and Haas Electronic Materials LLC,Marlborough,MA))旋涂在涂覆了有机底部抗反射涂层(BARC)双层($AR^{TM}13720nm/AR^{TM}26N76nm$)的12英寸硅晶片上,然后该晶片在120℃下进行60秒的温和烘烤(SB)。在TEL Clean Track上将30nm厚的OCTM2000顶涂层(罗门哈斯电子材料公司)涂布在光刻胶层上并在90℃下烘烤60秒。该涂覆的晶片在ASML ArF1900i上曝光,该设备NA=1.35,偶极35Y辐照(0.9/0.76西格玛),+X偏振,然后在95℃进行60秒的曝光后烘烤(PEB)。通过Tel Lithius GP喷嘴,用0.26N(当量浓度)TMAH水溶液对经涂覆的晶片处理12秒钟,以形成140nm的1:1的沟槽。在日立CG4000SEM上对140nm沟槽的关键尺寸(CD)进行测量,利用SEM在20毫焦/厘米²的条件下获得的图像,通过观察来确定是否存在浮渣,以及确定浮渣的。观察到的浮渣的相对量按照以下标准从最小到最大进行分类:无浮渣(不存在可观察到的浮渣)<轻微浮渣<中度浮渣<重度浮渣。在形成的光刻胶图案化得晶片上观察到存在重度浮渣。

[0074] 实施例8-13

[0075] 使用TEL Clean Track在实施例8形成的各个图案化的晶片上旋涂形成各实施例1-6的清除浮渣组合物的600Å厚的层。所述晶片在Clean Track上,在70℃烘烤60秒,在2.38%的TMAH显影漂洗剂中漂洗30秒,然后用水漂洗。使用日立CG4000SEM测量140nm沟槽的关键尺寸(CD),在20毫焦/厘米²的条件下测量是否存在浮渣,以及浮渣的量。结果列于表1中。

[0076] 表1

[0077]

实施例	清除浮渣组合物	在 20 毫焦/厘米 ² 下的关键尺寸(nm)	140 纳米沟槽的浮渣 1:1
7(比较例)	-	123	重度浮渣
8	实施例 1	138	没有浮渣
9	实施例 2	135	没有浮渣
10	实施例 3	134	没有浮渣
11	实施例 4	140	没有浮渣
12	实施例 5	137	没有浮渣
13	实施例 6	137	没有浮渣

[0078] 离子注入

[0079] 实施例9

[0080] 使用BF₃源对实施例9-15的晶片离子注入B¹¹ (10¹⁴原子/平方厘米, 40keV)。

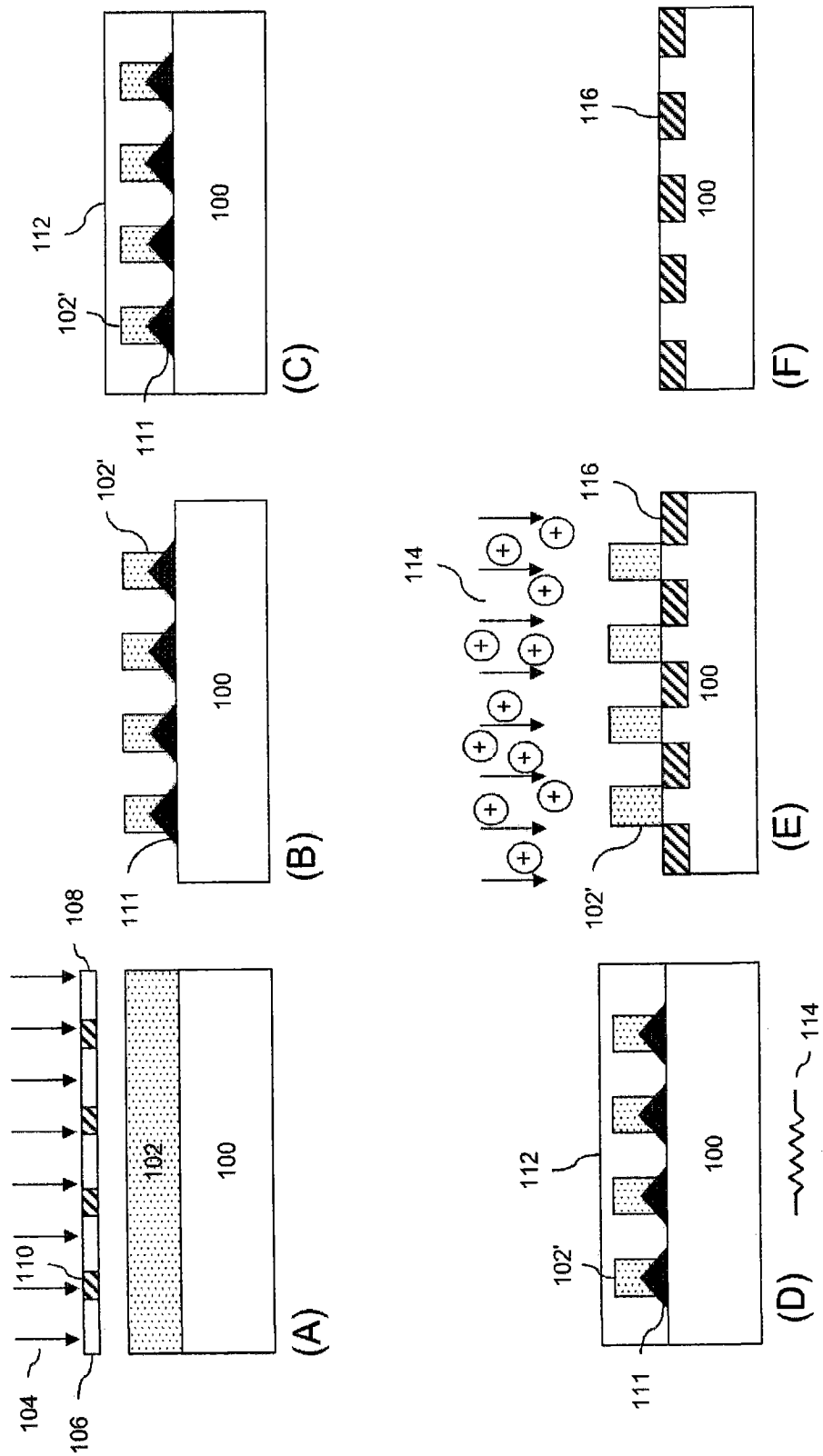


图1