



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 115668447 A

(43) 申请公布日 2023.01.31

(21) 申请号 202180037457.8

(22) 申请日 2021.05.12

(30) 优先权数据

20176834.8 2020.05.27 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.11.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/062618 2021.05.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/239467 EN 2021.12.02

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 高齐岳 沈美卿 D·勒夫勒

A·克里普 H·O·格文茨

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 肖威 刘金辉

(51) Int.Cl.

H01L 21/02 (2006.01)

B81C 1/00 (2006.01)

G11D 11/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

由氨和链烷醇组成的组合物用于在处理线间距尺寸为50nm或更小的图案化材料时避免图案坍塌的用途

(57) 摘要

本发明涉及基本上由0.1-3重量%的氨和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇组成的组合物用于对包括具有线宽为50nm或更小的线间距尺寸、大于或等于4的纵横比或其组合的图案化材料层的衬底进行防图案坍塌处理的用途。

1.基本上由如下组分组成的组合物用于对包括具有线宽为50nm或更小的线间距尺寸、大于或等于4的纵横比或其组合的图案化材料层的衬底进行防图案坍塌处理的用途:

- (a) 0.1-3重量%的氨;和
- (b) C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇。

2.根据权利要求1所述的用途,其中所述组合物中的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇的量为98-99.9重量%,与氨的总和为100%。

3.根据权利要求1或2所述的用途,其中C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇选自甲醇、乙醇、1-丙醇和2-丙醇,特别是甲醇和2-丙醇。

4.根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中所述组合物中的氨的量为0.5-2.5重量%,优选为1.0-2.0重量%。

5.根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中所述衬底包括具有线宽为32nm或更小的线间距尺寸和大于或等于8的纵横比的图案化材料层。

6.一种制造集成电路器件、电子数据存储器件、光学器件、微机械和机械精密器件的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 提供具有线宽为50nm或更小的线间距尺寸、大于或等于4的纵横比或其组合的图案化材料层的衬底,

(b) 使衬底与水性预处理组合物接触,所述组合物包含0.1-2%的HF,优选0.25-1%的HF;

(c) 从衬底移除所述水性组合物;

(d) 使衬底与基本上由如下组分组成的APCC组合物接触:

(i) 0.1-3重量%的氨;

(ii) C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇;

(e) 从衬底移除所述组合物。

7.根据权利要求6所述的方法,其中所述预处理组合物基本上由水和HF组成。

8.根据权利要求6或7所述的方法,其中所述组合物中的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇的量为98-99.9重量%,与氨的总和为100%。

9.根据权利要求6-8中任一项所述的方法,其中C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇选自甲醇、乙醇、1-丙醇和2-丙醇,特别是甲醇和2-丙醇。

10.根据权利要求6-9中任一项所述的方法,其中APCC组合物中的氨的量为0.5-2.5重量%,优选为1.0-2.0重量%。

11.根据权利要求6或10所述的方法,其中通过如下步骤将APCC水性组合物从衬底移除:

(i) 使衬底与极性质子溶剂,优选C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇,最优选2-丙醇、甲醇或乙醇接触;和

(ii) 蒸发步骤(i)的极性质子溶剂,优选在惰性气体存在下。

12.根据权利要求6-11中任一项所述的方法,其中步骤(a)包括以下步骤

(i) 为衬底提供浸没式光致抗蚀剂、EUV光致抗蚀剂或电子束光致抗蚀剂层,

(ii) 通过带有或不带有浸没液体的掩模将光致抗蚀剂层暴露于光化辐射,(iii) 用显影剂溶液显影曝光的光致抗蚀剂层,以获得具有线宽为50nm及更小的线间距尺寸和4或更大的纵横比的图案,和

(iv) 旋转干燥半导体衬底。

13. 根据权利要求6或12所述的方法,其中步骤(a)、(b)、(c)和(d)中的任一步骤实施20秒至5分钟。

14. 根据权利要求6-13中任一项所述的方法,其中所述图案化材料层具有线宽为32nm及更小的线间距尺寸和8或更大的纵横比。

15. 根据权利要求6-14中任一项所述的方法,其中所述图案化材料层选自图案化硅层、图案化阻挡材料层、图样化多叠层材料层和图案化介电材料层,特别是图案化硅层。

## 由氨和链烷醇组成的组合物用于在处理线间距尺寸为50nm或更小的图案化材料时避免图案坍塌的用途

[0001] 本发明涉及组合物用于制造集成电路器件、光学器件、微机械和机械精密器件，特别是用于避免图案坍塌的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 在使用LSI、VLSI和ULSI制造IC的过程中，图案化材料层如图案化光致抗蚀剂层、含有氮化钛、钽或氮化钽或其组成的图案化阻挡材料层、含有叠层如多晶硅和二氧化硅或氮化硅交替层或其组成的图案化多叠层材料层，以及含有二氧化硅或低k或超低k介电材料或其组成的图案化介电材料层通过光刻技术制备。如今，该图案化材料层包括尺寸甚至低于22nm且具有高纵横比的结构。

[0004] 然而，无论采用何种曝光技术，小图案的湿化学处理都涉及到多个问题。随着技术的进步和尺寸要求变得越来越严格，图案需要包括相对薄和高的结构或器件结构的特征，即衬底上具有高纵横比的特征。这些结构可能会发生弯曲和/或坍塌，特别是在旋转干燥期间，这是由于化学清洗和旋转干燥期间残留的清洗液去离子水的液体或溶液的毛细力过大，并且位于相邻的图案化结构之间所致。

[0005] 由于尺寸收缩，为了获得无缺陷的图案化结构，移除颗粒和等离子蚀刻残余物也成为关键因素。这不仅适用于光致抗蚀剂图案，也适用于其他图案化材料层，这些材料层是在集成电路、电子数据存储介质、光学器件、微机械和机械精密器件的制造期间产生的。

[0006] WO 2012/027667A2公开了一种通过使高纵横比特征的表面与添加剂组合物接触以产生改性表面来改性高纵横比特征表面的方法，其中当清洗溶液与经改性的表面接触时，作用在高纵横比特征上的力被充分地最小化，以至少在清洗溶液的移除期间或至少在高纵横比特征的干燥期间防止高纵横比特征弯曲或坍塌。提及了各种溶剂，包括异丙醇，但未提及酯。还公开了使用4-甲基-2-戊醇和三丙二醇甲醚 (TPGME) 或异丙醇和TPGME的溶剂组合。

[0007] WO 2019/086374A公开了一种用于防图案坍塌清洁的非水性组合物，其包含硅氧烷型添加剂。优选地，溶剂基本上由一种或多种有机溶剂组成，所述有机溶剂可为质子性或非质子有机溶剂。优选一种或多种极性质子有机溶剂，最优选单极性质子有机溶剂如异丙醇。

[0008] WO 2019/224032A公开了一种用于防图案坍塌清洁的非水性组合物，其包含C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>链烷醇和羧酸酯，其用于处理包括具有线宽为50nm或更小的线间距尺寸 (line-space dimension)、4或更高的纵横比的图案的衬底。

[0009] US 2017/17008A公开了一种图案处理组合物，其包含聚合物，所述聚合物包含用于与图案化特征的表面和溶剂形成键的表面附着基团，以及第二种不同于第一种图案处理组合物。除许多其他组合以外，溶剂可以是乙酸正丁酯和异丙醇的组合。

[0010] 未公开的欧洲专利申请19168153.5公开了一种非水性组合物，其用于处理具有线宽为50nm或更小的线间距尺寸、大于或等于4的纵横比或其组合的图案化材料层的衬底，所

述组合物包含有机质子溶剂、氨和非离子H-硅烷添加剂。

[0011] 然而,这些组合物在亚50nm(特别是亚22nm)结构中仍然存在高图案坍塌,或者非挥发性添加剂残留在待处理的结构化衬底表面上的麻烦残留物的问题。

[0012] 本发明的目的是提供一种制造50nm及更小节点,特别是32nm及更小的节点,尤其是22nm及更小的节点的集成电路的方法,所述方法不再显示出现有技术制造方法的缺点。

[0013] 特别地,本发明的化合物应允许对包括具有高纵横比的图案和线宽为50nm及更小,特别是32nm及更小,尤其是22nm及更小的线间距尺寸的图案化材料层进行化学清洗,而不会导致图案坍塌。

[0014] 发明概述

[0015] 令人惊讶地发现,从未公开的欧洲专利申请19168153.5开始,可以在不显著损害图案崩塌率的情况下移除硅烷,并且由于其组分的挥发性,可以非常容易地从衬底表面完全移除。特别地发现,基本上由氨和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇组成的简单双组分组合物仍然具有低图案坍塌率。另一方面,发现W0 2019/224032A中公开的多溶剂组合物对HARS结构,特别是硅HARS结构的图案坍塌减少效果不如本发明的那些有效。

[0016] 本发明的一个实施方案是基本上由如下组分组成的组合物用于对包括具有线宽为50nm或更小的线间距尺寸、大于或等于4的纵横比或其组合的图案化材料层的衬底进行防图案坍塌处理的用途:

[0017] (a) 0.1-3重量%的氨;和

[0018] (b) C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇。

[0019] 本发明的另一个实施方案是一种制造集成电路器件、电子数据存储器件、光学器件、微机械和机械精密器件的方法,所述方法包括以下步骤:(a) 提供具有线宽为50nm或更小的线间距尺寸、大于或等于4的纵横比或其组合的图案化材料层的衬底,

[0020] (b) 使衬底与水性预处理组合物接触,所述组合物包含0.1-2%的HF,优选0.25-1%的HF;

[0021] (c) 从衬底移除所述水性组合物;

[0022] (d) 使衬底与基本上由如下组分组成的APCC组合物接触:

[0023] (i) 0.1-3重量%的氨;

[0024] (ii) C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇;

[0025] (e) 从衬底移除所述组合物。

[0026] 本发明的组合物对于避免具有高纵横比叠层(HARS)的非光致抗蚀剂图案的图案坍塌特别有用。

[0027] 发明详述

[0028] 本发明涉及组合物特别是用于制造包括亚50nm尺寸的特征的图案化材料的用途,所述图案化材料例如为集成电路(IC)器件、数据存储器件、光学器件、微机械和机械精密器件,特别是IC器件。所述组合物在本文中也称为“防图案坍塌组合物”,或者,由于氨基本上溶解在C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇中,因此简称为“APCC溶液”。

[0029] 用于制造IC器件、光学器件、微机械和机械精密器件的任何常规和已知衬底均可用于本发明的方法中。优选地,衬底为半导体衬底,更优选为硅晶片,所述晶片通常用于制造IC器件,特别是包括具有LSI、VLSI和ULSI的IC的IC器件。

[0030] 此处以及在本发明的上下文中,术语“图案化材料层”是指负载在衬底上的层。负载的层具有优选具有线宽为50nm及更小的线间距结构的特定图案,其中负载衬底通常是半导体衬底,例如半导体晶片。该线间距结构可为但不限于柱和线。此处,“宽度”是指从结构的一端到另一端的最短距离,例如对于30nm×50nm柱或30nm×1000nm线,则为30nm;对于直径为40nm的柱,则为40nm。术语“具有线宽为50nm或更小的线间距尺寸的图案化材料层”是指图案化材料包括线宽为50nm的线间距结构,还包括线宽小于(窄于)50nm的线间距结构。线宽与两条相邻线之间的间距宽度之比优选小于1:1,更优选小于1:2。本领域技术人员知晓具有该低“线宽与间距宽度”之比的图案化材料层在制造期间需要非常精细的处理。

[0031] APCC溶液特别适于处理具有线宽为50nm及更小,特别是32nm及更小,尤其是22nm及更小的线间距尺寸的图案化材料层的衬底,即用于亚22nm技术节点的图案化材料层。所述图案化材料层优选具有高于4,优选高于5,更优选高于6,甚至更优选高于8,甚至更优选高于10,甚至更优选高于12,甚至更优选高于15,甚至更优选高于20的纵横比。线间距尺寸越小和纵横比越高,则使用本文所述的组合物就越有利。临界纵横比还取决于待处理以防图案坍塌的衬底。例如,由于低k电介质更不稳定,并且容易坍塌,因此4的纵横比就已构成挑战了。

[0032] 氨

[0033] 所述组合物包含0.1-3%的氨。

[0034] 在优选实施方案中,氨的量为0.2-2.8重量%,特别为0.3-2.7重量%,更特别为0.5-2.5重量%,甚至更特别为0.8-2.2重量%,最特别为1.0-2.0重量%。

[0035] 为了制备具有所需氨浓度的APCC组合物,市场上可提供固定的储备溶液,例如IPA中的4%氨溶液(可由TCI获得)或甲醇中的7N氨溶液,或可通过使氨鼓泡通过相应溶剂,直至达到所需浓度而制备。然后,可通过添加相应量的相应溶剂,根据需要调整氨浓度。

[0036] 溶剂

[0037] 所述组合物包含C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇(也称为“链烷醇”)。可使用多于一种,例如2种或3种C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇,但优选仅使用一种C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇。

[0038] 链烷醇优选为甲醇、乙醇、1-丙醇或2-丙醇或其混合物。特别优选甲醇、2-丙醇或其混合物。最优选2-丙醇。

[0039] 在优选实施方案中,组合物中的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇的含量为98-99.9重量%,与氨的总和为组合物的100重量%。

[0040] 组合物

[0041] 所述组合物基本上由氨和链烷醇组成。如本文所用,“基本上由…组成”是指其他组分的含量不影响抗图案坍塌率和组合物的特性。取决于其他组分的性质,这意味着其含量应低于1重量%,优选低于0.5重量%,更优选低于0.1重量%,最优选低于0.01重量%。

[0042] 在优选实施方案中,抗图案坍塌清洁(APCC)组合物由基本上溶解于其中的链烷醇和氨组成。

[0043] 在另一实施方案中,所述组合物是均匀(单相)组合物。

[0044] 优选地,所述组合物是非水性的。如本文所用,“非水性”意指所述组合物可能仅含有至多约1%的低量水。优选地,非水性组合物包含小于0.5重量%,更优选小于0.2重量%,甚至更优选小于0.1重量%,甚至更优选小于0.05重量%,甚至更优选小于0.02重量%,甚

至更优选小于0.01重量%，甚至更优选小于0.001重量%。最优选地，所述组合中基本上不存在水。此处，“基本上”意指组合中存在的水对非水性组合中添加剂在待处理衬底的图案坍塌方面的性能没有显著影响。

[0045] 施加

[0046] 本发明的组合可施加至任何图案化材料的衬底，只要结构因其几何形状而趋于坍塌。

[0047] 例如，图案化材料层可为：

[0048] (a) 图案化硅层，

[0049] (b) 包含钪、氮化钛、钽或氮化钽或由其组成的图案化阻挡材料层，

[0050] (c) 包含至少两种不同材料层或由其组成的图案化多叠层材料层，所述材料选自硅、多晶硅、低k和超低k材料、高k材料、除硅和多晶硅以外的半导体以及金属，和

[0051] (d) 包含低k或超低k介电材料或由其组成的图案化介电材料层。

[0052] 特别优选地，将本发明的组合施加至图案化硅层上。

[0053] 制造集成电路器件、电子数据存储器件、光学器件、微机械和机械精密器件的方法包括下文所述的步骤。

[0054] 在第一步骤(a)中，提供了衬底，该衬底具有线宽为50nm或更小的线间距尺寸、大于或等于4的纵横比或其组合的图案化材料层。

[0055] 衬底优选由包括以下步骤的光刻方法提供：

[0056] (i) 为衬底提供浸没式光致抗蚀剂、EUV光致抗蚀剂或电子束光致抗蚀剂层，

[0057] (ii) 通过带有或不带有浸没液体的掩模将光致抗蚀剂层暴露于光化辐射，

[0058] (iii) 用显影剂溶液显影曝光的光致抗蚀剂层，以获得具有线宽为32nm及更小的线间距尺寸和4或更大的纵横比的图案，

[0059] (iv) 旋转干燥半导体衬底。

[0060] 可使用任何常规和已知的浸没式光致抗蚀剂、EUV光致抗蚀剂或电子束光致抗蚀剂。浸没式光致抗蚀剂可能已经含有至少一种硅氧烷添加剂或其组合。此外，浸没式光致抗蚀剂可能含有其他非离子添加剂。合适的非离子添加剂例如描述于US 2008/0299487A1第6页第[0078]段中。最优选地，浸没式光致抗蚀剂是正型抗蚀剂。

[0061] 除了约13.5nm的电子束曝光或极紫外线辐射外，优选使用193nm波长的UV辐射作为光化辐射。

[0062] 在浸没式光刻的情况下，优选使用超纯水作为浸没液。

[0063] 任何常规和已知的显影液均可用于显影曝光的光致抗蚀剂层。优选地，使用含有四甲基氢氧化铵(TMAH)的显影剂水溶液。

[0064] 半导体工业中通常使用的常规和已知设备可用于实施本发明方法的光刻方法。

[0065] 在步骤(b)中，使衬底与水性预处理组合接触，所述水性预处理组合包含0.1-2%的HF，优选0.25-1%的HF，或者基本上由其组成。优选地，所述预处理组合由水和HF组成。预处理通常进行约10秒至约10分钟，更优选约20秒至约5分钟，最优选约30秒至约3分钟。

[0066] 在步骤(c)中，将步骤(b)的预处理组合从衬底移除。这通常是通过用超纯水清洗衬底来完成的。优选地，该步骤优选实施一次，但如果需要，也可以重复实施。

[0067] 在步骤(d)中,使衬底与基本上由本文所述APCC溶液组成的溶剂基组合物接触。该APCC处理通常实施约10秒至约10分钟,更优选约20秒至约5分钟,最优选约30秒至约3分钟。

[0068] 通常,所有步骤(a)至(d)均可在10-40°C或更高的温度下使用。如果温度较高,则组合物不稳定,因为氨的量会因蒸发而迅速减少。更低的温度通常是可能的,但需要强力冷却。优选温度为10-35°C,更优选为15-30°C。

[0069] 在步骤(e)中,从衬底移除溶液。可以采用通常用于从固体表面移除液体的任何已知方法。在优选实施方案中,这通过如下步骤实现:

[0070] (i) 使衬底与极性质子溶剂,优选C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>链烷醇,最优选2-丙醇、甲醇或乙醇接触;和

[0071] (ii) 蒸发步骤(i)的极性质子溶剂,优选在惰性气体存在下。优选地,惰性气体为氮气。

[0072] 除非另有说明,否则所有百分比、ppm或可比值均指各组合物总重量的重量。所有引用文献均以引用方式并入本文。

[0073] 以下实施例进一步说明本发明而不限制本发明的范围。

## 实施例

[0074] 用氨在2-丙醇和甲醇中的溶液进行数个实验。

[0075] 为了制备所需浓度的氨在2-丙醇(IPA)中的溶液,首先向烧杯中添加所需量的4%氨在IPA中的储备溶液(可由TCI处获得)。然后添加IPA,使溶液总量达到100g。然后在使用前,以300rpm搅拌溶液至少3分钟。

[0076] 为了制备所需浓度的氨在甲醇中的溶液,首先将所需量的7N氨在甲醇中的储备溶液(可由Acros获得)添加到烧杯中。然后添加甲醇,使溶液总量达到100g。然后在使用前,以300rpm搅拌溶液至少3分钟。

[0077] 使用具有圆形纳米柱图案的图案化硅晶片来确定配制剂在干燥期间的图案坍塌性能。用于测试的(纵横比)AR 20柱的高度为600nm,直径为30nm。线距尺寸为90nm。1×1cm晶片按以下顺序加工,中间不干燥:

[0078] ■ 0.9重量%稀氢氟酸(DHF)浸泡50秒,

[0079] ■ 超纯水(UPW)浸泡60秒,

[0080] ■ 2-丙醇(异丙醇,IPA)浸泡30秒,

[0081] ■ 在室温下,以表1中所述的量,用由氨和2-丙醇组成的组合物浸泡60秒,

[0082] ■ IPA浸泡60秒,

[0083] ■ N<sub>2</sub>吹干。

[0084] 表1显示了用自上而下的SEM分析的干燥硅晶片和未坍塌比率。由于坍塌因中心到边缘而异,因此只比较了基本上相同中心-边缘距离的结构。在类似的实验中,如果可能的话,选择相同的刚度值来评估溶液在未坍塌比率方面的性能。柱刚度为54mN/m。

[0085] 表1

[0086]

实施例	NH <sub>3</sub> 浓度 [重量%]	溶剂	浓度 [重量%]	未坍塌 的柱[%]
对比例1	0	IPA	100	18.3
2	0.10	IPA	99.9	25.3
3	0.20	IPA	99.8	35.5
4	0.50	IPA	99.5	41.1
5	1.00	IPA	99.0	48.3
6	2.00	IPA	98.0	53.7
对比例7	0	甲醇	100	24.0
8	0.50	甲醇	99.5	46.9
9	1.00	甲醇	99.0	44.6
10	2.00	甲醇	98.0	51.4
对比例11	0	IPA+乙酸乙酯	25+75	9.6
对比例12	0	IPA+乙酸乙酯	25+75	7.5

[0087] 表1显示,与仅含有2-丙醇或甲醇的组合物相比,实施例组合物2-6和8-10对图案坍塌程度显示出有益的影响。

[0088] 在实施例11中,省略了50秒0.9重量%稀氢氟酸(DHF)浸渍。

[0089] 对比例11和12显示了一些与WO 2019/224032A的溶剂基抗图案坍塌组合物相比的对比实验。本发明的包含氨的组合物显示未坍塌柱的比例比WO 2019/224032A高得多。