(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112638547 A
(43)申请公布日 2021.04.09

(21)申请号 201980056372.7

(22)申请日 2019.09.04

(30)优先权数据
62/726,605 2018.09.04 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.02.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/049508 2019.09.04

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/086164 EN 2020.04.30

(71)申请人 东京毅力科创株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 姜浩英 安东·德维利耶 科里·莱姆利

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 蔡胜有 孙雅雯

(51)Int.Cl.
B05D 5/08(2006.01)
B05D 1/02(2006.01)
B05D 1/32(2006.01)
B05D 1/00(2006.01)
C23C 16/04(2006.01)

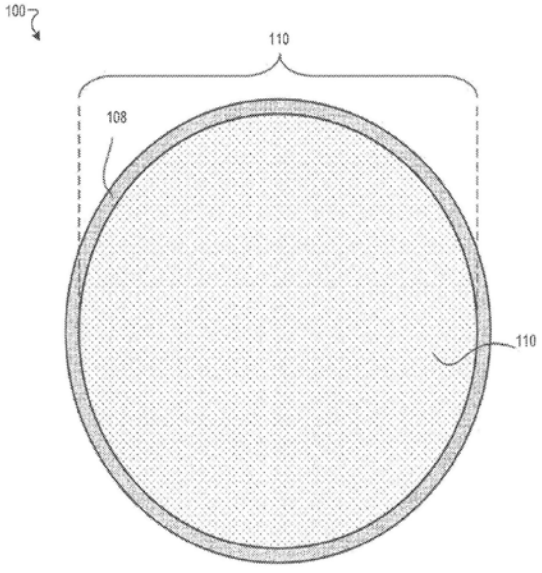
权利要求书2页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

通过使用自组装单层涂层抵御金属污染的方法和系统

(57)摘要

提供了用于加工衬底的方法。该方法包括接收衬底。衬底具有前侧表面、背侧表面和侧边缘表面。该方法还包括在该前侧表面的第一环形区域中形成第一材料，从而使该第一环形涂覆有该第一材料。第一环形区域紧邻衬底的周边。该第一环形区域具有靠近该衬底的周边的第一外周边和远离该衬底的周边的第一内周边。该方法还包括在该前侧表面的内部区域中形成第二材料，该第二材料在不粘附至环形区域的情况下涂覆该前侧表面。



CN 112638547 A

1.一种对衬底进行加工的方法,该方法包括:

接收衬底,该衬底具有前侧表面、背侧表面和侧边缘表面;

将分配喷嘴定位在该前侧表面的边缘区域附近,该前侧表面的该边缘区域是从该前侧表面的周边向该前侧表面的中心点处延伸预定距离的环形区域;

由该分配喷嘴将第一材料沉积到该前侧表面的该边缘区域上,从而使该衬底的该边缘区域涂覆有该第一材料;以及

将第二材料沉积到该前侧表面的中心区域上,该第二材料涂覆该前侧表面而不粘附到该前侧表面的该边缘区域上。

2.如权利要求1所述的方法,其中,该第一材料是自组装单层。

3.如权利要求2所述的方法,其中,该自组装单层的可裂解基团是基于硝基苄基的、基于羰基的、或基于苄基的。

4.如权利要求1所述的方法,其中,该第一材料是氟化材料。

5.如权利要求1所述的方法,其中,选择该第一材料为疏水的。

6.如权利要求1所述的方法,其中,该第一材料以液体分配。

7.如权利要求1所述的方法,其中,该第一材料以蒸气分配。

8.如权利要求1所述的方法,进一步包括在沉积该第一材料之后且在沉积该第二材料之前清洁该前侧表面。

9.如权利要求1所述的方法,其中,该第二材料是光致抗蚀剂。

10.如权利要求1所述的方法,其中,该第二材料是含金属的膜。

11.如权利要求1所述的方法,其中,该分配喷嘴还被配置为在该衬底的边缘部分上分配溶剂作为边珠去除过程的一部分。

12.如权利要求1所述的方法,进一步包括沉积该第二材料后清洁该衬底。

13.如权利要求1所述的方法,其中,在旋转该衬底的同时沉积该第一材料和该第二材料。

14.一种对衬底进行加工的方法,该方法包括:

接收衬底,该衬底具有前侧表面、背侧表面和侧边缘表面;

在该前侧表面的第一环形区域中形成第一材料,从而使该第一环形涂覆有该第一材料,该第一环形区域紧邻该衬底的周边,该第一环形区域具有靠近该衬底的周边的第一外周边以及远离该衬底的周边的第一内周边;以及

在该前侧表面的内部区域中形成第二材料,该第二材料在不粘附至该第一环形区域的情况下涂覆该前侧表面。

15.如权利要求14所述的方法,其中,该第一材料是自组装单层。

16.如权利要求15所述的方法,其中,该第一材料是氟化自组装单层。

17.如权利要求14所述的方法,其中,该第一材料和该第二材料通过分配喷嘴沉积。

18.如权利要求17所述的方法,其中,该第一材料以液体分配。

19.如权利要求17所述的方法,其中,该第一材料以蒸气分配。

20.一种对衬底进行加工的方法,该方法包括:

接收衬底,该衬底具有前侧表面、背侧表面和侧边缘表面;

在该衬底的该前侧表面的外围边缘上沉积氟化自组装单层涂层,而不在该前侧表面的

内表面上分配该氟化自组装单层涂层，该外围边缘紧邻该衬底的周边；以及

在使该衬底旋转的同时在该前侧表面的该内表面上沉积第二材料，该旋转导致该第二材料覆盖该前侧表面，除了该氟化自组装单层阻止该第二材料粘附在该前侧表面的外围边缘上之外。

通过使用自组装单层涂层抵御金属污染的方法和系统

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年9月4日提交的美国临时申请号62/726,605的优先权权益，将其全部内容通过援引并入本文。

背景技术

[0003] 本披露涉及半导体晶片的微制造。硅晶片进行加工制成集成电路和其他半导体装置。半导体制造涉及晶片的沉积、生长、图案化、去除和清洁的许多不同步骤。添加和去除或部分地去除各种不同的材料，而保留其他材料。各种过程控制试图防止缺陷和污染。

[0004] 前述“背景技术”描述是为了一般地呈现本公开的上下文。发明人的工作在本背景部分中所描述的程度上、以及在提交时间时可能不被认定为现有技术的本说明的方面，既没有明确地也没有隐含地承认是针对本发明的现有技术。

发明内容

[0005] 在一方面，该方法包括接收衬底。衬底具有前侧表面、背侧表面和侧边缘表面。该方法还包括在前侧表面的第一环形区域中形成第一材料，从而使该第一环形涂覆有第一材料。第一环形区域紧邻衬底的周边。第一环形区域具有靠近衬底的周边的第一外周边和远离衬底的周边的第一内周边。该方法还包括在前侧表面的内部区域中形成第二材料，该第二材料在不粘附至环形区域的情况下涂覆前侧表面。

[0006] 在一方面，该方法包括接收衬底。衬底具有前侧表面、背侧表面和侧边缘表面。该方法还包括在前侧表面的第一环形区域中形成第一材料，从而使第一环形涂覆有第一材料，该第一环形区域紧邻衬底的周边，该第一环形区域具有靠近衬底的周边的第一外周边以及远离衬底的周边的第一内周边；以及在前侧表面的内部区域中形成第二材料，该第二材料在不粘附至环形区域的情况下涂覆前侧表面。

[0007] 在一方面，该方法包括接收衬底，该衬底具有前侧表面、背侧表面和侧边缘表面；在衬底的前侧表面的外围边缘上沉积氟化自组装单层涂层，而无需在前侧表面的内表面上分配氟化自组装单层，该外围边缘紧邻衬底的周边；以及在使衬底旋转的同时在前侧表面的内表面上沉积第二材料，该旋转导致第二材料覆盖前侧表面，除了氟化自组装单层阻止第二材料粘附在前侧表面的外围边缘上之外。

[0008] 应注意的是，本发明内容部分并未指明本披露内容或要求保护的发明的所有实施例和/或递增的新颖实施方面。相反，本发明内容仅提供了对不同实施例以及与常规技术相比的新颖性对应点的初步讨论。对于本发明和实施例的附加细节和/或可能的观点而言，读者应查阅如以下进一步讨论的本披露的具体实施方式部分和相应附图。

附图说明

[0009] 当结合附图考虑时，通过参考以下详细说明，对本公开及其许多伴随优点的更完整的认识由于变得更好了解而将容易获得，在附图中：

[0010] 图1是示出根据一个实例的用于在衬底上沉积保护膜的系统的示意图；

[0011] 图2是示出根据一个实例的衬底的示意图；

[0012] 图3是示出根据一个实例的示例性自组装单层(SAM)结构的示意图；

[0013] 图4是示出根据一个实例的示例性SAM分子的示意图；并且

[0014] 图5是根据一个实例的用于通过使用自组装单层涂层来防止金属污染的方法的流程图。

具体实施方式

[0015] 现在参考附图，其中在全部几个视图中相同的附图标记表示相同或相应的部分，以下描述涉及一种用于通过使用自组装单层涂层来防止金属污染的系统和相关联的方法。本文描述的技术提供了能够使用含金属的材料，同时防止来自这些材料的污染、缺陷和不必要的膜生长的涂覆工艺。技术包括选择性地施加自组装单层(SAM)作为阻挡层。

[0016] 半导体晶片上的金属污染对于施加先进的可光图案化的材料和含有金属的蚀刻停止层是特别的挑战。这些含金属的材料可用于在晶片上产生高分辨率图案，并且在光学光刻内启用三维逻辑、极紫外光刻(EUV)和其他先进的图案化方案。然而，由于含污染的可能性，使用含金属的材料具有挑战性。

[0017] 存在单模块和多模块方法以通过增材法和减材法两种方法选择性地阻挡金属颗粒和含金属的光材料(例如光致抗蚀剂，背面抗反射涂层(BARC)，含金属硬掩模(MHM)的材料)的粘附来限制金属污染。该工艺的额外影响是试图提供一种更清洁的边缘工艺，以使用当前可用于生产的常规材料来改善晶片边缘和背面的缺陷率。

[0018] 控制边缘和背面缺陷率的常规技术在防止材料累积方面不太有效。例如，产生牺牲层的边缘涂层可以在晶片上保留缺陷率。此外，不太有效的旋涂材料涂层可能导致边缘涂层屏障，这破坏涂层性能。

[0019] 然而，本文描述的技术提供了能够使用含金属的材料，同时防止来自这些材料的污染的涂覆工艺。在本文的一个实施例中，将特氟龙样的SAM(自组装单层)直接分配在待保护防止被金属和缺陷损害的晶片正面的外围边缘或环形区域上。可以使用定位在衬底边缘区域上方的喷嘴分配材料，或者可以使用边珠去除(edge bead removal)硬件。

[0020] 可以将某些SAM形成为具有非润湿的表面，其防止液体粘附。此类表面可以描述为疏水的。具体地，此类表面可以在排斥水或以其他方式防止水以及某些其他液体(包括一些溶剂)粘附的范围内具有表面接触角。

[0021] 因此，本文的技术包括在半导体衬底(晶片)的选定部分上形成保护膜的方法。在一个实施例中，如以下进一步所述，将特定的SAM涂覆在衬底上。

[0022] 图1是示出根据一个实例的用于在衬底100上沉积保护膜的系统200的示意图。系统200可以包括分配喷嘴202。衬底100可以包括前侧表面102(即，工作表面)、背侧表面104和侧边缘表面106。在一个实例中，衬底100是圆盘形的并且相对薄。分配喷嘴202定位在前侧表面102的边缘区域108附近。系统200还可以包括衬底固持器(未示出)和/或固定并可以旋转衬底的旋转卡盘，加工室以及配置为控制系统200的一个或多个部件的控制器。

[0023] 在图2中示出衬底100的俯视图。前侧表面102的边缘区域108是从前侧表面的周边朝向前侧表面的中心点处延伸预定距离的环形区域。预定距离可以在1mm至5mm的范围内。

该环形区域或第一环形区域可以紧邻衬底的周边。第一环形区域具有靠近衬底的周边的第一外周边和远离衬底的周边的第一内周边。在一个实例中，边缘区域108对应于其中没有构建有源装置的区域。换句话说，在圆形衬底的情况下，喷嘴定位在外边缘即外周向表面上方或处。

[0024] 用于边珠去除的喷嘴和设备可用于本文中的分配喷嘴。边珠是在涂覆过程期间在衬底100的边缘上累积的较厚材料的层。例如，当用光致抗蚀剂涂覆衬底时，液体光致抗蚀剂沉积在旋转晶片的中心点处或附近。然后，光致抗蚀剂朝向覆盖工作表面的衬底外边缘扩散。当光致抗蚀剂到达衬底的边缘时，材料可能在边缘处累积。材料的这种累积可能干扰后续过程，并且因此，去除此这种光致抗蚀剂材料珠是有益的。边珠去除的喷嘴可以在该外边缘上分配或喷洒溶剂，以去除材料累积或从外边缘完全去除材料。可以任选地修改此种硬件，以将涂层材料分配到衬底的工作表面的边缘上。

[0025] 然后在使衬底100旋转的同时将第一材料由分配喷嘴202沉积到前侧表面102的边缘区域108(第一环形区域)上。这导致衬底100的边缘区域108涂覆有第一材料。该第一材料可以是自组装单层，氟化材料(例如，氟碳层)或导致疏水表面的其他材料，如以下进一步所述。第一材料可以作为液体或蒸气沉积。该疏水表面将防止后续材料的粘附。例如，SAM通过气相法或溶液法形成。可以任选地清洁前侧表面102，以去除SAM进行区域选择性沉积后可能无法粘附的剩余颗粒。

[0026] 在一个实例中，边缘区域可具有非圆形形状。

[0027] 在旋转衬底100的同时，将第二材料沉积到前侧表面102的中心区域110(内部区域)上。第二材料涂覆前侧表面102而不粘附到前侧表面102的边缘区域108或环形区域上。因此，可以沉积各种材料而不保留在衬底100的边缘区域108上。这些材料可以包括光致抗蚀剂和含金属的膜。在沉积第二材料之后，可以任选地在下一加工步骤之前清洁衬底100。

[0028] 本文所述的技术可以包括控制SAM沉积的量以及SAM去除。注意，各种材料可以用于执行本文所述的技术。可以使用光催化工艺进行SAM去除(例如，使用360nm波长的UV裂解)。SAM可以单层或双层沉积(例如，SAM层，然后是另一层SAM或其他材料)。此外，可以改变SAM的接触角以改变SAM与衬底100的表面之间的相互作用。

[0029] 图3示出了可以在本文中使用的示例材料。SAM 300是布置在物质的两个相之间的界面处的分子的有组织的组装体。示例SAM/分子300设计可以具有头部302(或头部基团)，可裂解基团304和尾部/抑制剂306(或尾部基团)。头部302朝向界面定位，而尾部306远离界面定位。

[0030] 沉积的SAM 300的厚度可以根据应用而变化。对于一些应用，优选0.5nm至1.5nm的厚度。

[0031] 头部基团302可以是任何合适的化学物质，包括三氯-单-羟基-二硫戊环。可裂解基团304可以是基于硝基苄基的，基于羰基的或基于苄基的。可以基于波长选择可裂解基团304。

[0032] 尾基306可以是相对长的惰性直链烃部分。尾基306包括远离界面取向的完全或部分氟化的烃链。尾基306可包括2-30个碳长的烷烃。尾基306可以包括额外的分支并且具有不同的形状。

[0033] 图4进一步示出了可以在本文中使用的示例性分子。分子402和404是烃链。分子

402显示了2-硝基苄基,3-(11-巯基十一烷酸酯),5-十一烷的结构。分子404是2-硝基苄基-(11-三氯甲硅烷基)-十一烷酸酯。分子406和408显示了氟化链的实例。特别地,分子406是2-硝基苄基,3-(11-氟巯基十一烷酸酯),5十一烷。分子408是2-硝基苄基-(11-三氯甲硅烷基)-氟十一烷酸酯。合成部分1

[0034] 在一个实例中,可以如下所述合成2-硝基苄基11-(三氯甲硅烷基)十一烷酸酯。该反应优选在黑暗条件下进行。例如,铝箔可用于从反应中排除光。

[0035] 在第一步骤中,将2.0g(9.9mmol)十一碳-10-烯酰氯添加到1.68g(10.9mmol)(2-硝基苯基)甲醇的溶液中。通过将甲醇溶解在0.88ml(10.9mmol)吡啶和40ml二氯甲烷的混合物中获得(2-硝基苯基)甲醇溶液。将反应在环境温度下搅拌48h,直到观察到完全转化。有机层用3×20mL的5%盐酸溶液萃取,以除去过量的吡啶和20mL的饱和碳酸氢钠溶液,然后经硫酸钠干燥。真空去除溶剂,并随后进行使用环已烷/乙酸乙酯(8:1)柱分离以纯化产物。以理论产率的83%获得了2.63g的白色底物。

[0036] ^{1}H-NMR:(δ,400MHz,20℃,$CDCl_3$):8.05(dd,1H,ph^3);7.62(t,1H,ph^4);7.57(d,1H,ph^6);7.46(t,1H,ph^5);5.76(m,1H,=CH-);5.48(s,2H,O-CH_2-ph);4.91(dd,2H,CH_2=);2.38(t,2H,-C2-(COO));2,00(q,2H,C9);1.63(quint,2H,C3);1.27(m,10H,C4-C8)ppm.

[0037] ^{13}C-NMR:(δ,125MHz,20℃,$CDCl_3$):172.30(1C,COO);147.56(1C,ph^2-NO_2);137.13(1C,C10(C=C));135.20(1C,ph^1);134.24(1C,ph^5);128.36(2C,$ph^{4,6}$);125.67(1C,ph^3);115.15(1C,C11(C=C));63.76(1C,(COO)-CH_2-ph);34.05(1C,C9);34.00(1C,C2);29.27(1C,C8);29.18(1C,C7);29.07(1C,C6);29.04(1C,C5);28.87(1C,C4);24.93(1C,C3)ppm.

[0038] 在第二步骤中,将1.0g(7.4mmol)的三氯硅烷添加至1.0g(3.1mmol)的(2-硝基苄基十一碳-10-烯酸酯)溶解在5ml二氯甲烷中的溶液中。作为催化剂,使用六氯铂酸。将反应在环境温度下搅拌24小时,直到观察到完全转化。

[0039] 产率:1.38g白色淡黄色液体(理论收率的97.3%)。

[0040] ^{1}H-NMR:(δ,400MHz,20℃,$CDCl_3$):8.05(dd,1H,ph^3);7.59(t,1H,ph^4);7.53(d,1H,ph^6);7.43(t,1H,ph^5);5.48(s,2H,(O-CH_2-ph));2.35(t,2H,-C2-(COO));1.61(m,2H,C3);1.51(m,2H,C10);1.35(quint,2H,C11);1.28(m,12H,C4-C9)ppm.

[0041] ^{13}C-NMR:(δ,125MHz,20℃,$CDCl_3$):173.12(1C,COO);147,64(1C,ph^2-NO_2);133.61(1C,ph^6);132.23(1C,ph^1);129.1(1C,ph^4);128.73(1C,ph^5);125.01(1C,ph^3);62.76(1C,(COO)-CH_2-ph);34.13(1C,C2);31.75(1C,C9);29.32(1C,C8);29.23(1C,C7);29.15(1C,C6);29.07(1C,C5);28.94(1C,4);24.84(1C,C3);24.27(1C,C11);22.23(1C,C10)ppm.

[0042] IR-数据(CaF_2,cm^{-1}):2925;2853;1742;1613;1578;1528;1447;1343。

[0043] 图5是根据一个实例的用于防止金属污染的方法500的流程图。在步骤502处,将分配喷嘴定位在衬底的前侧表面的边缘区域(例如,图2的边缘区域108)附近。在一个实例中,准备衬底以进行加工。例如,可以清洁衬底以去除任何污染物。

[0044] 在步骤504处,将第一材料由分配喷嘴沉积到衬底的前侧表面的边缘区域上。可以在旋转衬底的同时沉积第一材料。选择衬底的旋转速度以产生均匀的层(例如,在800rpm与2200rpm之间)。在一个实例中,第一材料是自组装单层。第一材料可以是氟化材料。选择第一材料为疏水的。第一材料可以以液体或蒸气形式分配。例如,使用十八烷基三氯硅烷(OTS)或全氟癸基三氯硅烷(FDTS)溶液形成SAM。碳氟化合物层可以通过等离子体增强化学

气相沉积(PECVD)或旋涂形成。

[0045] 在一个实施例中,第一材料形成在衬底的前侧表面的第一环形区域中。环形区域可具有邻近衬底的周边的第一外周边。衬底可以包括第二环形区域,其中沉积了另一种材料。

[0046] 在一个实例中,可以在进行步骤506之前清洁前侧表面。

[0047] 在一个实例中,分配喷嘴可被配置为在衬底的边缘部分上分配溶剂作为边缘珠去除工程的一部分。

[0048] 在步骤506处,在旋转衬底的同时将第二材料沉积到前侧表面的中心区域(或内部区域)上。在一个实例中,第二材料可以是光致抗蚀剂和/或含金属的膜。在一个实例中,可沉积第二材料而无需旋转衬底。第二材料涂覆衬底的前侧表面而不粘附到衬底的第一环形区域或边缘区域。

[0049] 在一个实例中,在步骤506之后清洁衬底。

[0050] 如本文先前所述,由于SAM材料涂覆在边缘上,因此含金属的材料的后续涂层将不会粘附到晶片边缘上。在旋转流延含金属的材料的情况下,残留的液滴将很容易用常规半导体溶剂冲洗掉,而在含金属的膜的情况下,表面被钝化,并且在该位置不会发生ALD型反应所需的表面化学物质。

[0051] 当然,为了清楚起见,已经提出了本文所述的不同步骤的讨论顺序。通常,这些步骤可以以任何合适的顺序执行。另外,尽管可能在本披露的不同地方讨论了本文中的每个不同特征、技术、构造等,但是旨在每个概念可以彼此独立地或彼此组合地执行。因此,可以以许多不同的方式来实施和查看本发明。

[0052] 在前面的描述中,已经阐明了具体细节,诸如处理系统的特定几何形状以及对其中使用的各种部件和工艺的描述。然而,应当理解,本文的技术可以在脱离这些具体细节的其他实施例中实践,并且这些细节是出于解释而非限制的目的。已经参考附图描述了本文披露的实施例。类似地,出于解释的目的,已经提出了具体的数字、材料和配置以便提供透彻的理解。然而,可以在没有这些具体细节的情况下实践实施例。具有基本相同的功能结构的部件由相似的附图标记表示,并且因此可以省略任何多余的描述。

[0053] 已经将各种技术描述为多个独立的操作以帮助理解各种实施例。描述的顺序不应当解释为意味着这些操作一定是依赖于顺序的。实际上,这些操作无需按照呈现的顺序执行。可以以与所描述的实施例不同的顺序来执行所描述的操作。在附加实施例中,可以执行各种附加操作和/或可以省略所描述的操作。

[0054] 如本文所使用的,“衬底”或“目标衬底”通常是指根据本发明被处理的对象。衬底可以包括器件(特别是半导体或其他电子器件)的任何材料部分或结构,并且可以例如是基础衬底结构(诸如,半导体晶片、掩膜版)、或基础衬底结构之上或上覆的层(诸如,薄膜)。因此,衬底不限于图案化或未图案化的任何特定基础结构、下层或上覆层,而是设想为包括任何这种层或基础结构、以及层和/或基础结构的任何组合。该描述可以参考特定类型的衬底,但这仅出于说明目的。

[0055] 本领域技术人员还将理解,在仍然实现本发明的相同目的的同时,可以对上述技术的操作做出许多改变。本披露的范围旨在包含这些改变。因此,本发明的实施例的前述描述不旨在是限制性的。相反,对本发明实施例的任何限制在所附权利要求中进行了呈现。

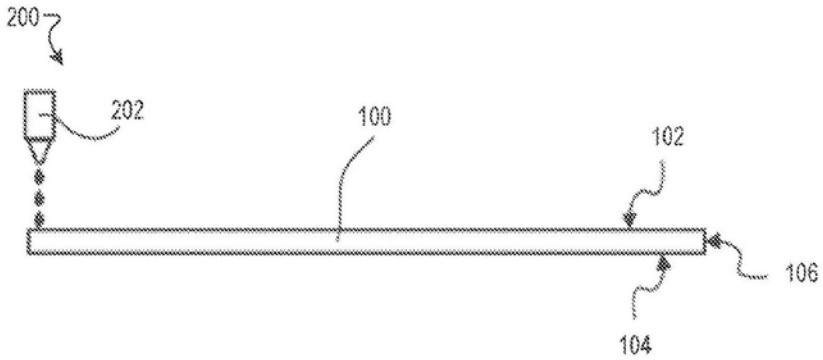


图1

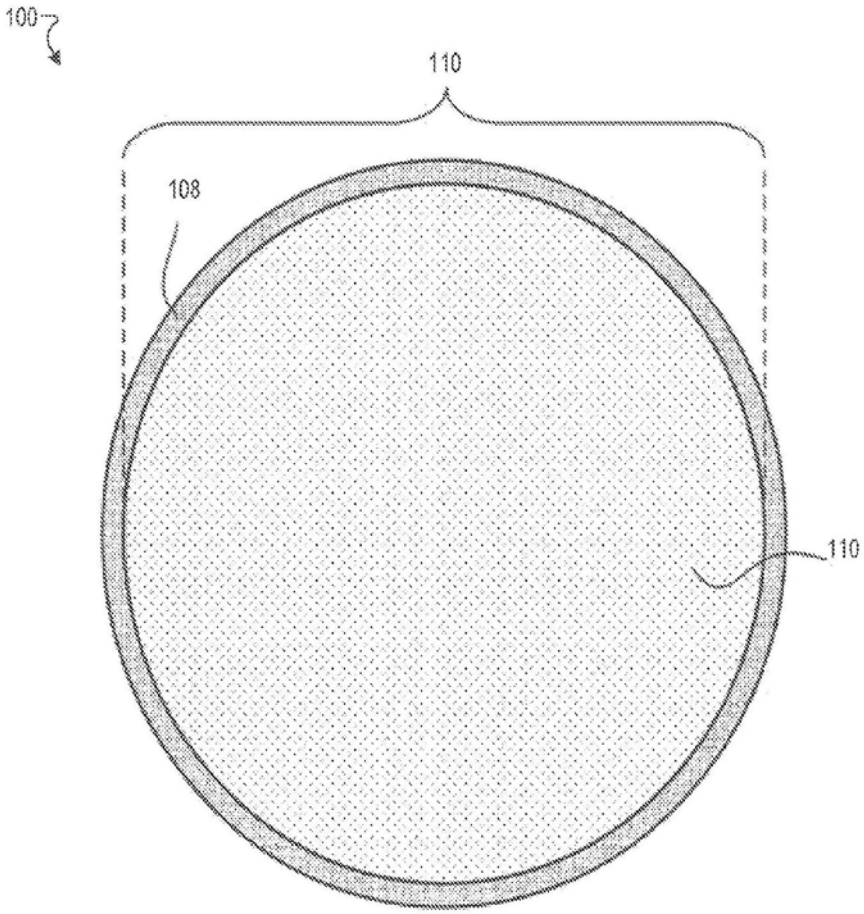


图2

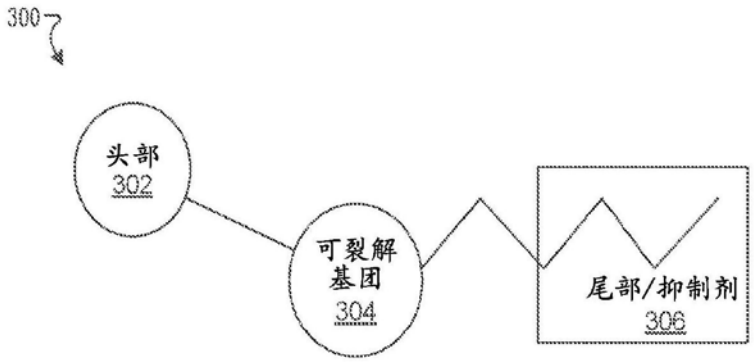
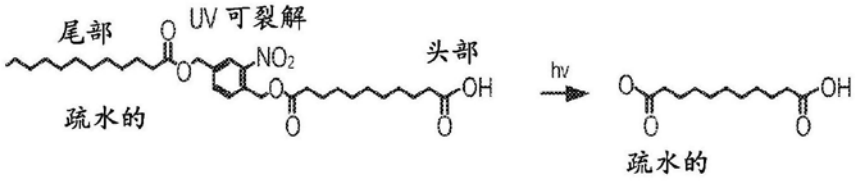


图3

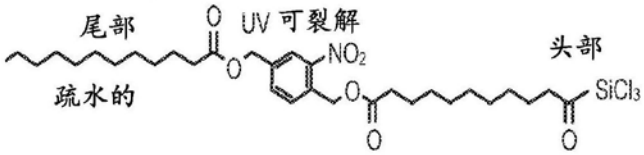
402

2-硝基苄基,3-(11-羧基十一烷酸酯),5十一烷



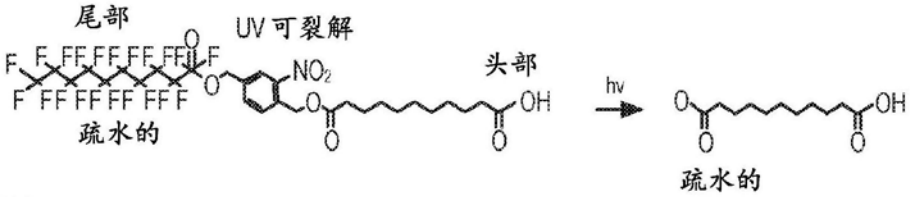
404

2-硝基苄基,-(11-三氯甲硅烷基)-十一烷酸酯



406

2-硝基苄基,3-(11-氟羧基十一烷酸酯),5十一烷...



408

2-硝基苄基-(11-三氯甲硅烷基)-氟十一烷酸酯...

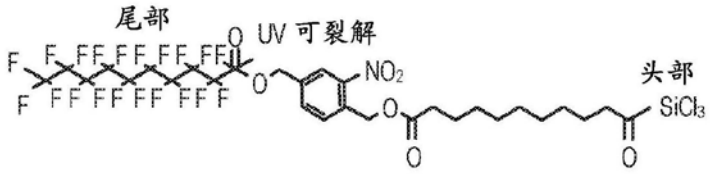


图4

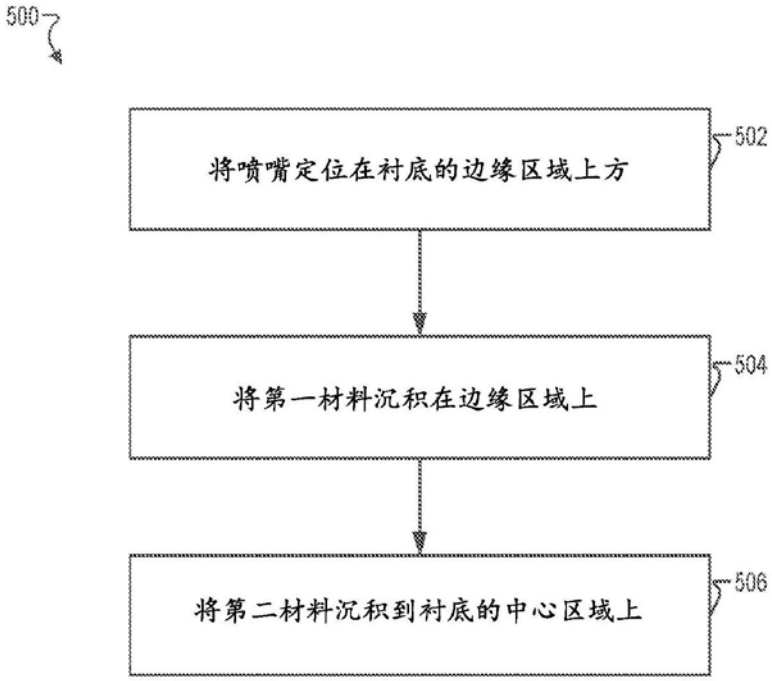

500
将喷嘴定位在衬底的边缘区域上方
502
将第一材料沉积在边缘区域上
504
将第二材料沉积到衬底的中心区域上
506

图5