

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03819178.4

H01L 21/027 (2006.01)

H01L 21/308 (2006.01)

H01L 21/3213 (2006.01)

H01L 21/311 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100423191C

[22] 申请日 2003.7.31 [21] 申请号 03819178.4

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 14 [33] US [31] 10/219,995

[86] 国际申请 PCT/US2003/024137 2003.7.31

[87] 国际公布 WO2004/017390 英 2004.2.26

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.8

[73] 专利权人 兰姆研究有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 Y·K·泰勒 W·阮

C·G·N·李

[56] 参考文献

US6103632A 2000.8.15

JP10-261627A 1998.9.29

US5976769A 1999.11.2

US6299788B1 2001.10.9

JP2001-237218A 2001.8.31

US2001/0050413A1 2001.12.13

US6121154A 2000.9.19

JP9-270420A 1997.10.14

US5843835A 1998.12.1

审查员 范崇飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 程天正 梁 永

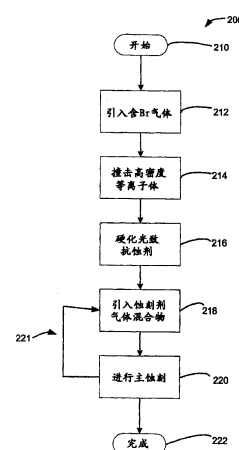
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 5 页

[54] 发明名称

蚀刻工艺中用于硬化光致抗蚀剂的方法和组合物

[57] 摘要

公开了一种蚀刻其上具有光致抗蚀剂材料图形的晶片的方法。该方法包括以含溴的等离子体硬化光致抗蚀剂材料。然后进行晶片的主蚀刻。还公开了一种用于硬化晶片上的光致抗蚀剂材料的图形的方法。该硬化方法包括提供含溴的等离子体并将光致抗蚀剂材料暴露在等离子体中,使得光致抗蚀剂材料下面的晶片的层不被蚀穿。在等离子体处理装置中用于硬化晶片上的光致抗蚀剂材料的等离子体组合物包括溴。



- 1.一种蚀刻其上具有光致抗蚀剂材料图形的晶片的方法, 包括:
将所述晶片放置在等离子体蚀刻工具中;
当所述晶片位于等离子体蚀刻工具中时, 在蚀刻之前, 用含溴的等离子体硬化光致抗蚀剂材料, 其中在含溴等离子体中的溴物质使得光致抗蚀剂材料硬化, 包括:
向所述等离子体蚀刻工具提供一种含溴气体; 以及
在所述等离子体蚀刻工具内从含溴气体中产生等离子体, 其中含溴气体中的等离子体的密度大于 10^{10} 离子/cm³; 和
使用被硬化的光致抗蚀剂作为蚀刻掩模进行晶片的主蚀刻。
- 2.权利要求1的方法, 其中硬化光致抗蚀剂材料进一步包括提供在0到740W之间的偏置功率。
- 3.权利要求1的方法, 其中用含溴的等离子体硬化光致抗蚀剂材料不移除该光致抗蚀剂材料层下面的晶片的整个层。
- 4.权利要求1的方法, 其中硬化期间偏置电压不足以蚀穿光致抗蚀剂下面的晶片的整个层。
- 5.权利要求1的方法, 其中硬化期间最多移除600Å的光致抗蚀剂材料。
- 6.权利要求1的方法, 其中在硬化光致抗蚀剂材料期间被提供给蚀刻工具的含溴气体是纯的含溴气体。
- 7.权利要求6的方法, 其中使用蚀刻气体来进行主蚀刻, 所述蚀刻气体不同于在硬化光致抗蚀剂材料期间提供的气体。
- 8.权利要求1的方法, 其中使用一种与硬化气体不同的蚀刻气体来进行主蚀刻。
- 9.权利要求1的方法, 其中在硬化光致抗蚀剂材料期间形成的等离子体是由一种主要包含溴化氢的气体组成的。
- 10.权利要求1的方法, 其中光致抗蚀剂材料选自包括193nm光致抗蚀剂材料和248nm光致抗蚀剂材料的组。
- 11.权利要求1的方法, 其中等离子体具有 1×10^{10} 至 1×10^{13} 离子/cm³ 的等离子体密度。

12.一种用于硬化晶片上的光致抗蚀剂材料图形的方法,包括:

将所述晶片放置在等离子体蚀刻工具中;

提供基本上纯的含溴气体到所述蚀刻工具中;

利用溴物质将基本上纯含溴气体激发到等离子体中,其密度大于 1×10^{10} 离子/ cm^3 ; 和

把光致抗蚀剂材料暴露到等离子体中,其中不蚀穿光致抗蚀剂材料下面的晶片的层,其中暴露光致抗蚀剂材料会硬化光致抗蚀剂材料,其中溴物质使得光致抗蚀剂材料硬化。

13.权利要求 12 的方法,其中该层是 ARC 层。

14. 权利要求 12 的方法,其中在硬化期间最多移除 600Å 的光致抗蚀剂材料。

15.一种蚀刻其上具有光致抗蚀剂材料图形的晶片的方法,包括:

提供一种蚀刻剂组合物,该蚀刻剂组合物产生活性蚀刻光致抗蚀剂材料下面的晶片层的等离子体; 和

提供一种活性硬化光致抗蚀剂材料的含溴的等离子体,其中产生大于 10^{10} 离子/ cm^3 的高密度等离子体。

蚀刻工艺中用于硬化光致抗蚀剂的方法和组合物

技术领域

本发明通常涉及蚀刻晶片，尤其涉及一种用于蚀刻用在半导体器件制造中的晶片的方法和组合物。

背景技术

在半导体器件的制造中，光刻被广泛的用于图形化光致抗蚀剂材料。希望用小波长的光进行光刻以允许减小设计规则来创造更小的半导体器件。例如，使用氟化氩（ArF）光源的193nm平板印刷术可以用于获得0.1 μ m至0.07 μ m的尺寸。当在晶片上提供了光致抗蚀剂材料图形之后，可以蚀刻晶片上暴露的层。

过去已经使用了很多不同的化学制品和化学制剂的组合来提供用以蚀刻晶片的活性（active）等离子体。在蚀刻剂气体的组合物、被蚀刻的材料、和在进行蚀刻的等离子体处理装置的工作条件之间存在一种复杂的相互作用。不同种类的等离子体对被处理的晶片提供不同的效果。由于溴类型的等离子体对蚀刻多晶硅材料是有活性的，因此在过去溴化氢被用作蚀刻晶片中的多晶硅层的蚀刻剂。

然而，蚀刻对于由晶片中制作器件具有有害的影响。例如，光致抗蚀剂材料本身可以基本移除，而暴露出光致抗蚀剂意图保护的区域。蚀刻剂还可以引起光致抗蚀剂材料变形或扭曲，其反过来引起由蚀刻导致的部件变形。例如，可以通过光致抗蚀剂材料很好地限定直线轨道的预期特征。然而，由于由蚀刻机构引起的光致抗蚀剂材料的扭曲和变形，定义实际轨迹的蚀刻可以导致实际上形成起伏的轨迹。最坏的情况下，不能控制被蚀刻的部件的形状可能导致器件无效，或至少导致无再现性。

鉴于上述情况，希望可以使用短波长光致抗蚀剂材料来限定通过蚀刻工艺良好再现的部件。

发明内容

公开了一种蚀刻其上具有光致抗蚀剂材料的图形的晶片的方法。该方法包括用含溴的等离子体硬化光致抗蚀剂材料。然后进行晶片的蚀刻。

还公开了一种硬化晶片上光致抗蚀剂材料的图形的方法。该方法包括提供一

种含溴的等离子体。将光致抗蚀剂材料暴露在等离子体中。不蚀穿光致抗蚀剂材料下面的晶片的层。

在高密度等离子体处理装置中用于硬化晶片上的光致抗蚀剂材料的等离子体的组合物包括溴。

还公开了一种蚀刻其上具有光刻抗蚀剂材料图形的晶片的方法。该方法包括提供一种蚀刻剂组合物，该蚀刻剂组合物产生一种蚀刻光致抗蚀剂材料下面的晶片的层活性等离子体。还提供一种含溴的等离子体。该含溴的等离子体对硬化光致抗蚀剂材料是有活性的。

还公开了一种用于蚀刻其上具有光致抗蚀剂材料图形的晶片的组合物。该组合物包含碳氟化合物或氟代烃和含溴的分子。

附图说明

通过结合附图来参考以下描述可以很好地理解本发明及其进一步的优点，其中：

图1是其上可以使用根据本发明的方法的晶片的截面示意图；

图2是示出了本发明的方法的示例步骤的流程图；

图3是其上可以使用根据本发明的方法的晶片的截面示意图；

图4是示出了本发明的方法的又一示例步骤的流程图；

图5A、B和C分别示出了根据图2中示出的方法蚀刻的晶片截面图和透视图的电子显微镜的照片；以及

图6A、B和C分别示出了根据图4中示出的方法蚀刻的晶片截面图和透视图的电子显微镜的照片。

在附图中，相同的数字表示相同的部位和元件。

具体实施方式

现在将参考图1和2描述本发明的实施例。图1示出了半导体器件制造阶段的晶片100的截面示意图。通过193nm光刻抗蚀剂材料102定义将在器件中制造的部件。在这里，193nm的光致抗蚀剂材料通常指可以通过193nm波长的辐射图形化的光致抗蚀剂材料。这样的适合的材料包括如由Sumitomo公司提供的商标名为PAR 707，PAR 723和PAR 710的脂环族异丁烯酸（丙烯酸酯）。其他适合的193nm光致抗蚀剂材料包括如由JST公司，Shipley公司，LLC和Tokyo Ohka Kogyo有限责任公司等提供的环烯烃/马来酸酐（COMA）。光致抗蚀剂部件102接近

2600Å 厚。典型地, 193nm 光致抗蚀剂材料层的厚度在接近 2200Å 和 3300Å 之间。可以使用在本领域中已知的光成像工艺来制造形成光致抗蚀剂掩模的光致抗蚀剂部件。

光致抗蚀剂部件 102 处于抗反射涂层 104 (“ARC”) 之上, 其厚度典型的在大约 300 和 800Å 之间。该 ARC 包括底部抗反射涂层 (BARC), 且其典型的是类似于光致抗蚀剂材料的烃基材料。晶片 100 包括硬掩模层 106, 其可以由一般接近 500 至 2000Å 厚的氮化硅 (SiN) 制成。可选择的, 硬掩模层可以是 TEOS (四乙基氧硅酸盐), 氧化硅, 或是上述材料的组合。可选地包括钨 (W) 层 108 和氮化钨 (WN) 层 110 以提高器件速度, 其后为多晶硅材料层 112。硅衬底 116 上包括栅氧化物薄层 114。这样的晶片衬底是在制造 EDRAM 或 DRAM 器件时的中间产品。

光致抗蚀剂材料 102 定义轨迹 部件, 其将通过晶片的蚀刻 扩展在晶片上, 如虚线 118, 120 所描绘的。图形化光致抗蚀剂材料以产生的部件将取决于晶片的设计。可以通过光致抗蚀剂材料定义不同类型的部件。例如, 光致抗蚀剂材料可以定义孔洞或 “T” 或 “U” 形部件。图 2 说明方法 200 的流程图, 通过方法 200 可以蚀刻部件。可以使用任意等离子体蚀刻装置或能够产生高密度等离子体的设备来实施该方法。适合的装置包括如加拿大 Lam Research Corporation of Fremont 提供的等离子体处理设备的 TCP 系列。如 Applied Materials, Inc 提供的 DPS 系列装置等, 由 Tokyo Electron Limited 提供的 SCCM 装置和如由 Hitachi Ltd 提供的装置的 ECR 族也是适合的。

该方法 200 基本上是两步骤的方法。在第一步骤中, 将光致抗蚀剂材料 102 硬化并且在没有显著蚀刻晶片的情况下而被稳定。在随后的步骤中, 对晶片进行实际蚀刻以从下面的且无光致抗蚀剂材料保护的层中有目的地移除材料。通过含溴的等离子体移除的任意材料不是用于, 或是不足以移除光致抗蚀剂材料层下面的晶片的整个层。该主蚀刻步骤蚀刻其中定义了被蚀刻的结构特征的晶片的层。

在该方法的开始 210, 将含溴气体引入到设备 212 的等离子体处理室中。在该实施例中, 含溴气体是溴化氢 (HBr)。等离子体处理装置在允许高密度等离子体在室中撞击并维持的条件 214 下工作。认为高密度等离子体是具有大于大约 1×10^{10} 离子 / cm^3 的密度的等离子体。高密度等离子体可以具有在大约 1×10^{10} 至 1×10^{13} 离子 / cm^3 范围内的密度。光致抗蚀剂材料暴露在等离子体中, 且等离子体

中的溴元素对硬化光致抗蚀剂材料 216 是有活性的, 以使其更坚硬且物理上更坚固。通过使等离子体处理装置工作在低压和大功率下, 在主蚀刻步骤 216 之前, 在光致抗蚀剂硬化中使用高密度等离子体。硬化步骤中, HBr 没有显著蚀刻晶片, 而是强化光致抗蚀剂材料 102。尽管溴化氢是优选的用于等离子体中的溴元素的源, 其他的含溴分子也可以用于硬化等离子体, 如 SiBr_4 , CH_3Br , Br_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和更高的含溴碳氢化合物。而且, 尽管等离子体优选的是纯 HBr, 其他分子可以包含在等离子体气体混合物中, 例如惰性气体。优选地, 该用于硬化的混合物可以不具有大量的活性蚀刻剂, 例如碳氢化合物和含氟分子。

用于 HBr 硬化步骤的适合操作条件的例子可以是等离子体处理室压力接近 5mT, 功率为 1200W, 施加给卡盘电极基本为零的偏置电压, 100sccm (标准立方厘米每分钟) 的 HBr 气体流速和接近 60 秒的硬化时间。

优选在硬化步骤期间基本没有移除材料。然而, 在硬化步骤期间, 在主蚀刻之前, 可发生自 ARC 层 104 和自光致抗蚀剂材料 102 的材料的某种程度的移除。

尽管支持晶片的卡盘上的零伏特偏置电势有助于将材料的移除最小化, 可以使用 0 至 500V 之间的偏置电势, 优选 0 至 250V 之间且最优选 0 至 30V 之间。相同的偏置功率范围分别近似于 0 至 740W, 0 至 350W 和 0 至 40W。

也可以认为材料的不完全移除是根据在硬化步骤期间移除的光致抗蚀剂材料的量而发生。最多可失去接近 600Å 的光致抗蚀剂材料, 优选不超过接近 500Å, 更优选最多失去接近 400Å 且最优选最多失去接近 300Å 的光致抗蚀剂材料。从原始存在的光致抗蚀剂材料的厚度中失去的光致抗蚀剂材料的比例最多接近 30%, 优选最多 12% 且更优选最多 5%。

也可以认为材料的不完全移除将基于在硬化步骤期间移除的 ARC 层材料的量而发生。最多可以移除 85% 的 ARC 层, 优选最多 75%, 更优选最多 70% 且最优选最多 60%。如果在预先主蚀刻硬化步骤期间发生 ARC 层蚀穿, 可以认为已经发生完全蚀刻。

硬化步骤 216 完成之后, 自等离子体室中抽出 HBr 等离子体且引入蚀刻剂气体混合物 218 到等离子体室中以开始部件的主蚀刻。选择蚀刻剂气体混合物的成分以有效地蚀刻晶片的目的层。对于晶片 100, 将蚀刻的下一层是 ARC 层 104。尽管可以使用对蚀刻 ARC 材料提供氟源的其他碳氟化合物, 适合的蚀刻剂气体混合物是流速为 40sccm 的 CF_4 和流速为 120sccm 的 He。在其他实施例中, 可以使

用 HBr 和 O₂ 的混合物或 Cl₂ 和 O₂ 的混合物以蚀穿 ARC 层。ARC 材料可以是有机或无机的。用于等离子体蚀刻装置的示例操作参数是 7mT 的等离子体室压力, 600W 的 TCP 功率, 施加到卡盘电极 (等于 ~46W 的偏置功率) 的 100V 的偏置电压以及 +30% 的过蚀刻端点。作为主蚀刻步骤 220 的一部份蚀刻 ARC 层, 其实际上形成由光致抗蚀剂材料所限定的部件。

在本发明的另一实施例中, ARC 层的蚀刻可以在硬化光致抗蚀剂之前进行。然后在光致抗蚀剂的硬化后进行蚀刻穿透位于下面的且没有光致抗蚀剂保护的层的主蚀刻。

在另一实施例中, 在该方法中可以包含光致抗蚀剂的调整步骤。在 ARC 蚀刻和调整步骤之前, 或 ARC 蚀刻和调整步骤之后或在 ARC 蚀刻和调整步骤之间, 可以进行硬化步骤。

主蚀刻 220 可以包括使用不同蚀刻化学制品和操作参数以蚀刻晶片的不同层的多个步骤。如步骤 221 所表示的, 对每一个所需的不同主蚀刻步骤重复步骤 218 和 220。用于硬掩模 106 蚀刻步骤的蚀刻剂气体组合物包括流速为 40sccm 的 CF₄, 流速为 20sccm 的 CH₂F₂ 和流速为 80sccm 的 He。适合的等离子体处理装置操作参数是 7mT 的压力, 1000W 的 TCP 功率和 400V 的卡盘偏置电压 (相当于 300W 的偏置功率)。在硬掩模蚀刻气体组合物中可以使用其他气体, 包括代替 CH₂F₂ 的 CHF₃, 以及附加的氧和 / 或 NF₃。

接着使用本领域技术人员已知的蚀刻化学制品, 可以如所需的将钨 108, 氮化钨 110 和其他层全部蚀刻。

发现在蚀刻部件之前使用含溴的等离子体硬化光致抗蚀剂材料, 具有降低光致抗蚀剂材料的破裂和扭曲的效果。这致使在晶片中蚀刻的部件为初始光致抗蚀剂材料所定义的, 因此避免了与部件蚀刻相关的、导致部件变形的问题。例如, 图 5A 示出了通过根据上述方法蚀刻晶片的光致抗蚀剂和 SiN 层的截面 502 的电子显微镜照片, 以及图 5B 示出了透视图 504。如可以看见的, 1400Å 深的光致抗蚀剂材料层 506 存在于 SiN 硬掩模层 508 上, 且已经蚀刻出直的、良好限定的部件, 如图 5C 中所示。

图 3 示出了经过本发明的又一实施例的又一晶片 120 的截面图。该晶片包括 193nm 光致抗蚀剂部件 122, 其在 ARC 层 124 上被图形化。多晶硅材料层 126 存在于硅衬底 130 之上的栅氧化物薄层 128 上。晶片的层的这种排列说明了很多不

同器件的制造中的中间步骤。例如，该中间步骤可以是在存储器件、逻辑器件或 eDRAM 的制造中的步骤。

除了在多晶硅层 126 的主蚀刻步骤期间使用不同的蚀刻化学制品之外，该蚀刻方法基本上与参考图 2 和 1 所先前描述的情况相同。蚀刻剂气体组合物包括 CF_4 ，氯，HBr，氧和氩。该用于多晶硅的蚀刻的化学制品对于本领域普通技术人员是公知的，因此不需进一步描述。

图 4 示出了说明当使用 HBr 来硬化 193nm 光致抗蚀剂材料时用于蚀刻部件的方法 300 的又一实施例的流程图。该方法始于 310，将 HBr 引入到等离子体处理装置 312 中。HBr 作为等离子体中溴元素的源，其对于硬化光致抗蚀剂材料 122 来讲是活性的。在 HBr 引入的同时还将蚀刻剂气体混合物引入 314 到等离子体处理室中。该蚀刻剂气体的成分将取决于被蚀刻的晶片层，但至少包括一种蚀刻剂类型的源，例如当 CF_4 或其他碳氟化合物用作蚀刻剂气体时为氟类型。在本发明的其他实施例中，碳氟化氢可以用作蚀刻剂类型的源。通过在低压，和高功率条件下操作等离子体处理装置，高密度等离子体撞击并保持 316。等离子体中存在的溴类型对硬化光致抗蚀剂材料来讲是活性的，而氟类型作为蚀刻剂蚀刻掉光致抗蚀剂层下面的晶片的层是活性的。因此可以进行部件的蚀刻 318 且光致抗蚀剂部件的硬化防止了其变形且有助于确保良好定义的部件扩展到晶片中。一旦达到所需的终点，该蚀刻方法终止 320。

图 6A 示出了当用附加的 HBr 蚀刻 SiN 硬掩模层之后，图 1 中示出的晶片的截面图 601 的电子显微镜照片。图 6B 示出了沿着蚀刻槽 602 的透视图以及图 6C 示出了 SiN 层的最终的蚀刻图形 603。如在图 6A 中可以看到，用附加的 HBr 硬化 193nm 光致抗蚀剂材料导致当硬掩模蚀刻完成后存在大量的光致抗蚀剂层材料 604。如图 6B 所示，明显没有光致抗蚀剂材料的扭曲并且蚀刻出良好定义的直线。如图 6C 中所示，SiN 层 606 的形貌中存在某些锥形。这种方法不能提供象第一种方法 200 描述的一样好的 SiN 层蚀刻形貌，但是仍避免了光致抗蚀剂的变形和破裂。

以上结合 193nm 光致抗蚀剂材料描述了本发明，但是本发明也可以使用其他深紫外 (DUV) 光致抗蚀剂材料，包括 248nm 光致抗蚀剂材料。

为了制造特定的器件，如需要，可以添加其他的步骤到本发明的方法中。然而，硬化光致抗蚀剂材料的步骤可以在蚀刻下面层中的部件之前或伴随着下面层

中部件的蚀刻而进行。

为了清楚理解的目的，尽管前述发明已经描述了某些细节，但很显然在附加的权利要求的范围内可以进行一定的变化和改进。因此，所述的实施例可以作为说明性的并非限定性的，并且本发明不拘于这里给出的细节而是通过以下的权利要求和其等价的全部范围来定义。

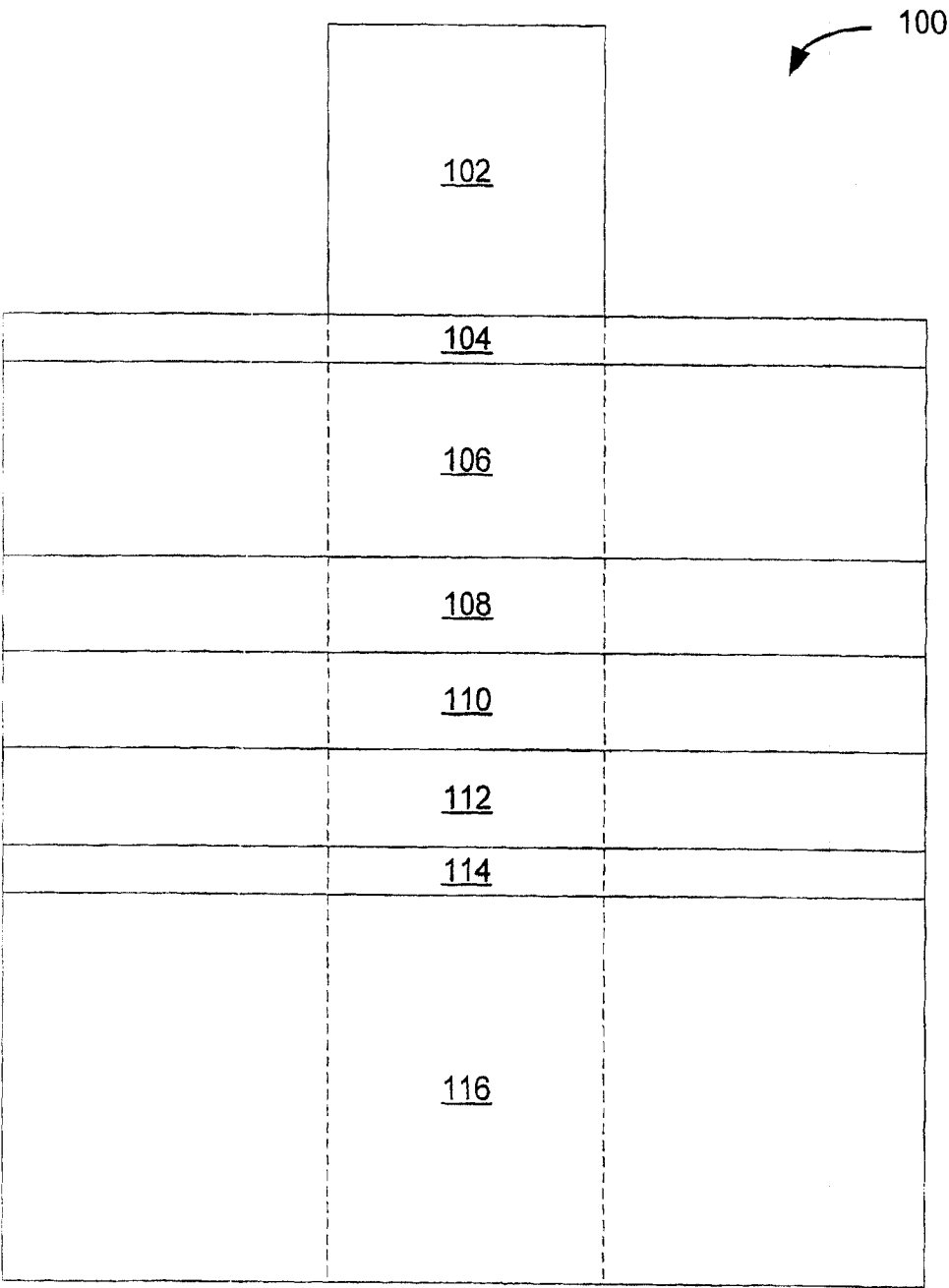


图 1

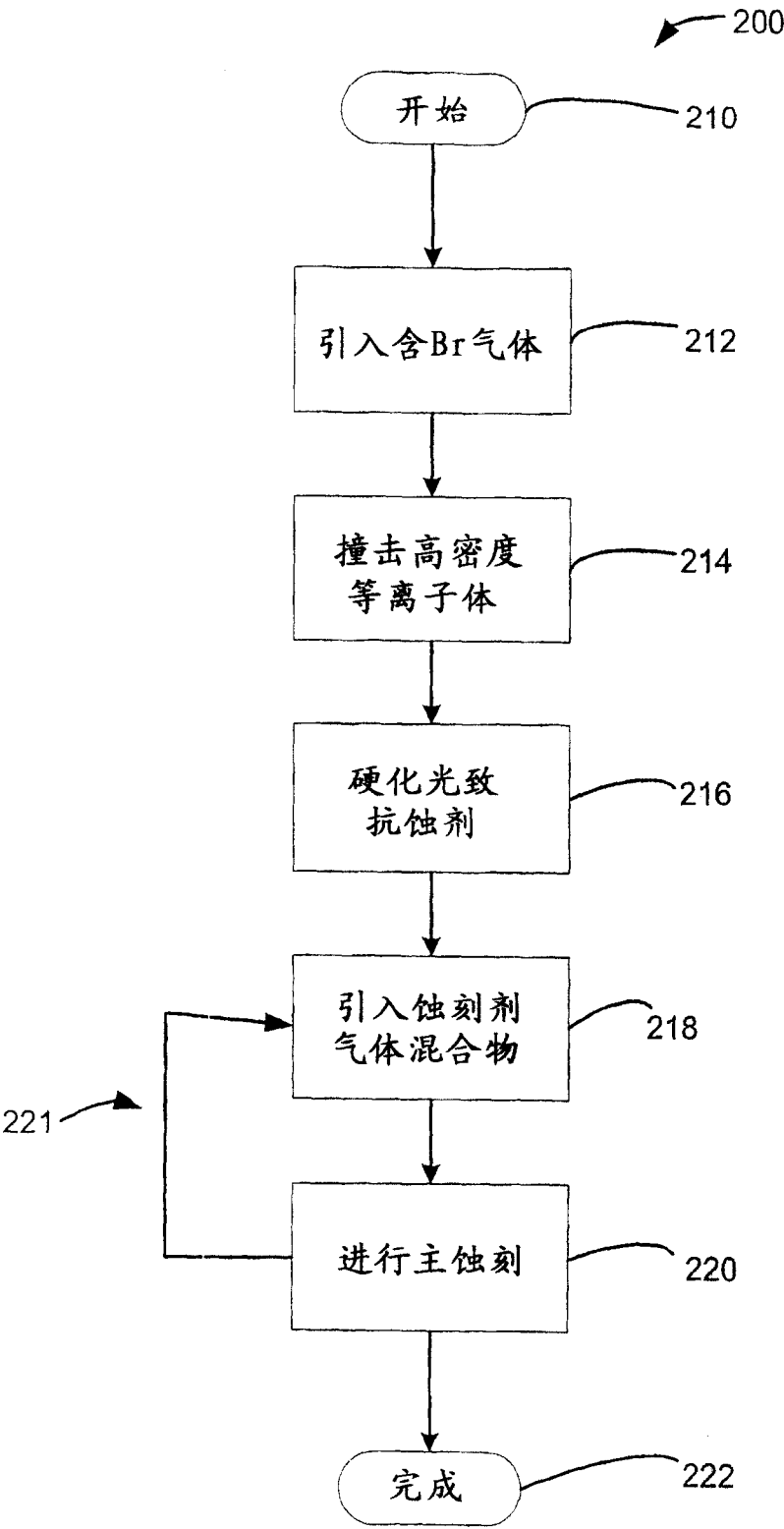


图 2

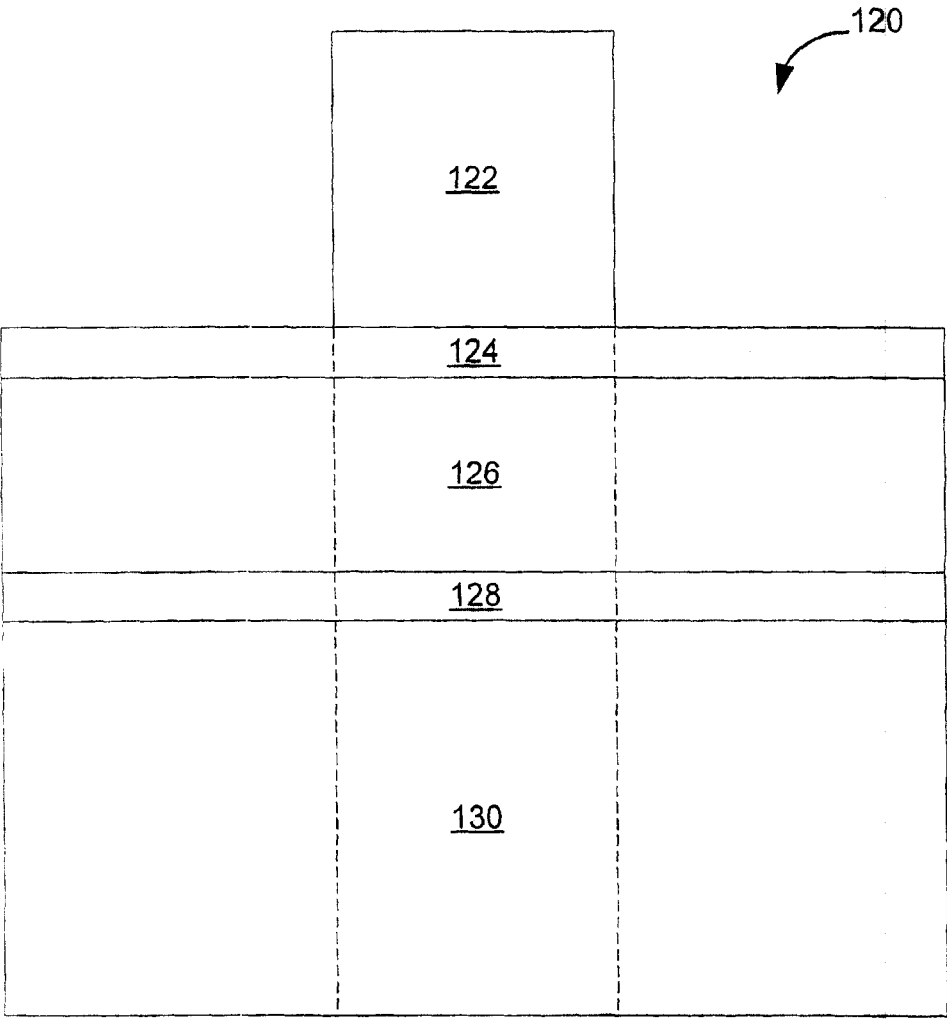


图 3

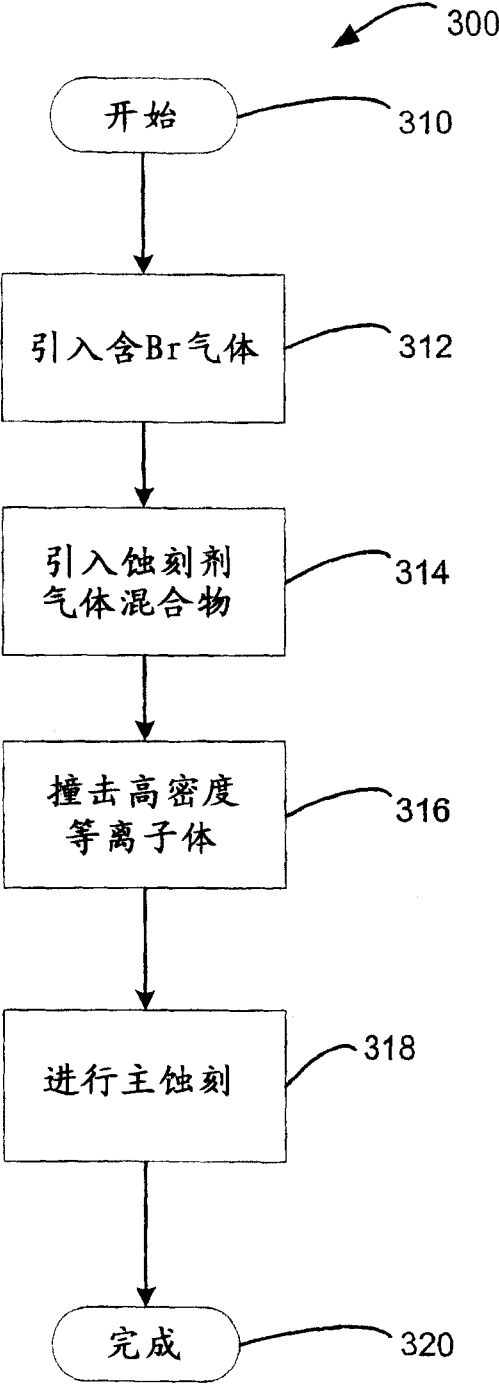


图 4

图 5A



图 5B



图 5C



图 6A



图 6B

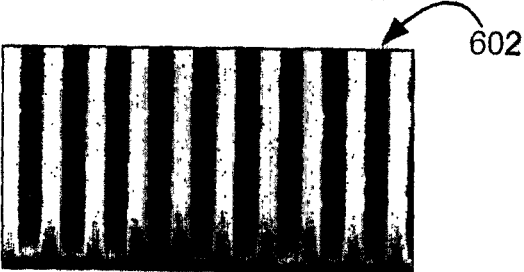


图 6C

